

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

THESE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

**SOLVOLYSE DE TOSYLATES PHENYL-2 ALIPHATIQUES,
PHENYL-2 CYCLANIQUES ET DE LEURS HOMOLOGUES
 α ET β DEUTERIES.**

**SYNTHESE DES PHENYL-2 CYCLANOLS α ET β DEUTERIES
CORRESPONDANTS.**

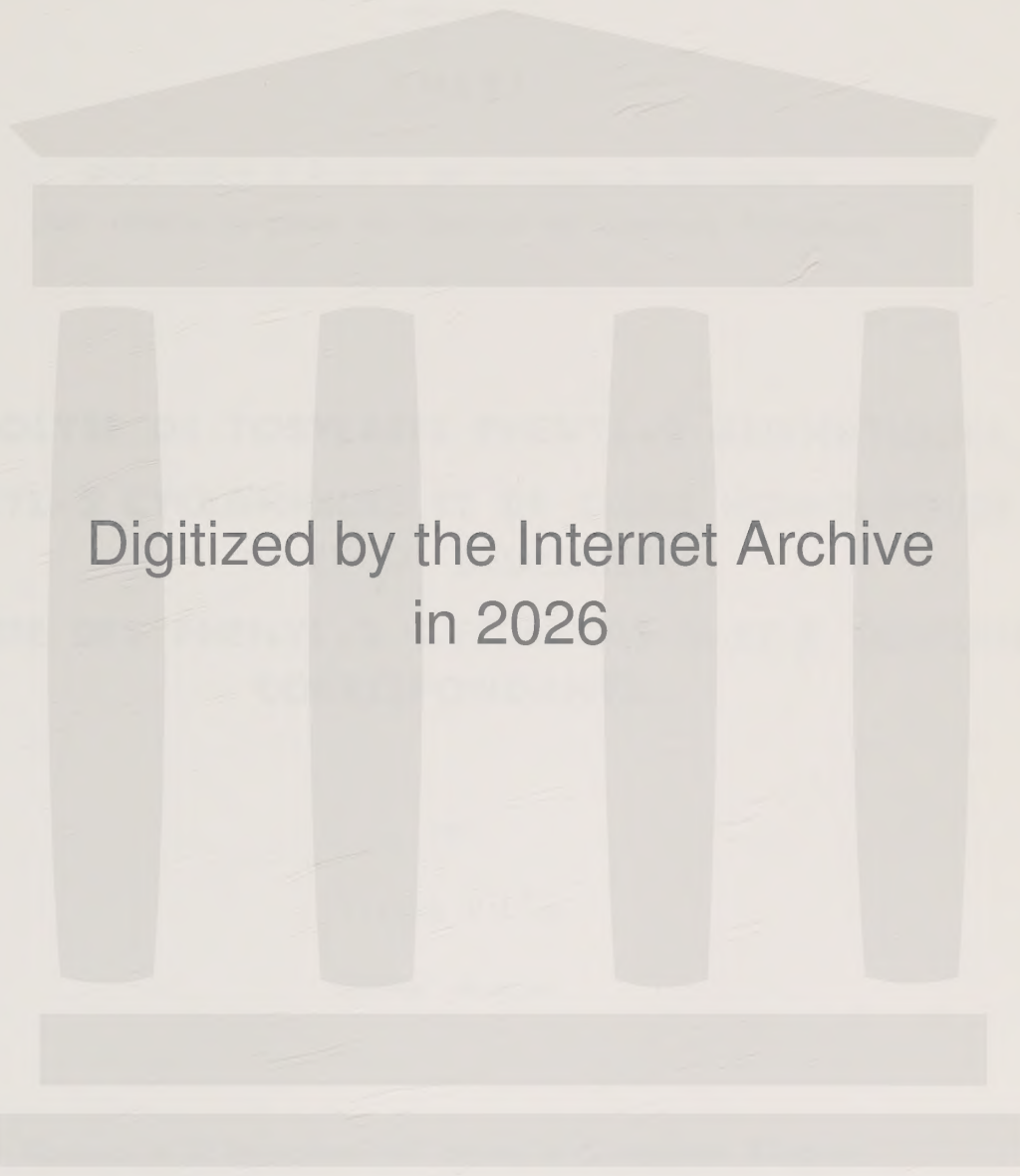
par

Pierre VILLA

Maître Assistant

Soutenue le 30 Septembre 1968 devant la Commission d'Examen.

Jury :	MM. M. MOUSSERON,	Président
	R. JACQUIER,	
	G. LAMATY,	Assesseurs
	A. NATTAGHE,	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547420_0008

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

THESE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

**SOLVOLYSE DE TOSYLATES PHENYL-2 ALIPHATIQUES,
PHENYL-2 CYCLANIQUES ET DE LEURS HOMOLOGUES
 α ET β DEUTERIES.
SYNTHESE DES PHENYL-2 CYCLANOLS α ET β DEUTERIES
CORRESPONDANTS.**

par

Pierre VILLA

Maître Assistant

Soutenue le 30 Septembre 1968 devant la Commission d'Examen.

Jury :	MM. M. MOUSSERON,	Président
	R. JACQUIER,	Assesseurs
	G. LAMATY,	
	A. NATTAGHE,	

UNIVERSITY OF MONTREAL

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF MONTREAL

1973

THE UNIVERSITY OF MONTREAL
LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF MONTREAL

UNIVERSITY OF MONTREAL LIBRARY

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF MONTREAL

1973

UNIVERSITY OF MONTREAL LIBRARY

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF MONTREAL



1973

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF MONTREAL

UNIVERSITY OF MONTREAL LIBRARY

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF MONTREAL

1973

UNIVERSITY OF MONTREAL

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF MONTREAL

U N I V E R S I T E d e M O N T P E L L I E R

F A C U L T E d e s S C I E N C E S

Doyen	A. CASADEVALL
Délégué au Conseil de l'Université	
Premier Assesseur	Ch. SAUVAGE
Délégué au Conseil de l'Université	
Deuxième Assesseur	P. DUMONTET
Directeur du Collège Scientifique Universitaire de PERPIGNAN	J. RABINOVITCH
Directeur de l'I. P. E. S.	M. MAURIN
Chef des Services Administratifs	E. SIAU

Doyen honoraire : P. MATHIAS

Professeurs honoraires :

R. JACQUES	J. SOULA
M. CASTERAS	G. DENISOT
E. CARRIERE	J. GRANIER
E. TURRIERE	Ch. BOUHET

Professeurs titulaires :

M.	M. MOUSSERON	Chimie Organique
M.	L. EMBERGER	Botanique
M.	J.P. ROIG	Physique
M.	P. CHATELAIN	Minéralogie & Cristallographie
Mlle	O. TUZET	Zoologie
Mlle	G. CAUQUIL	Chimie Organique
M.	G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M.	J. SALVINIEN	Chimie - Physique
Mlle	A.M. VERGNOUX	Physique
M.	J. AVIAS	Géologie
M.	P. VIELES	Chimie
M.	J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U.P.)
M.	R. FAHANE	Chimie Biologique
M.	J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
M.	B. CHAILLES	Mathématiques Pures
M.	J. MOTTE	Biologie Végétale
M.	R. JOUPY	Physique
M.	P. DUMONTET	Physique
M.	R. LEGENIERE	Zoologie
M.	L. ABENMACHER	Physiologie Animale

Doyen honoraire : P. MATHIAS

Professeurs honoraires :

R. JACQUES	J. SOULA
M. CASTERAS	G. DENISOT
E. CARRIERE	J. GRANIER
E. TURRIERE	Ch. BOUHET

Professeurs titulaires :

M.	M. MOUSSERON	Chimie Organique
M.	H. EMBERGER	Botanique
M.	J.P. ROIG	Physique
M.	P. CHATELAIN	Minéralogie & Cristallographie
Mlle	O. TUZET	Zoologie
Mlle	G. CAUQUIL	Chimie Organique
M.	G. GOUCHET	Mécanique Supérieure
M.	J. SALVINIEN	Chimie - Physique
Mlle	A.M. VERGNOUX	Physique
M.	J. AVIAS	Géologie
M.	P. VIELES	Chimie
M.	J. RADENOVITCH	Physique (C.S.U.P.)
M.	E. KAHANE	Chimie Biologique
M.	J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
M.	D. CHAILLES	Mathématiques Pures
M.	J. MOTTE	Biologie Végétale
M.	R. JOUTY	Physique
M.	P. DUMONTET	Physique
M.	R. LEGENDRE	Zoologie
M.	E. ASSIMACHER	Physiologie Animale

M.	A. CASEDEVALL	Chimie Organique
M.	B. PISTOULET	Physique
M.	Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
M.	J. ROBIN	Physique
M.	A. POTIER	Laboratoire des Acides Minéraux
M.	R. LAFONT	Physique
M.	R. JACQUIER	Chimie
M.	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
M.	J. REGNIER	Chimie
Mme	J. CHARLES	Mathématiques
M.	P. CAILLON	Physique
M.	J. ROUZAUD	Chimie
M.	Ch. SAUVAGE	Botanique
M.	H. CRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
Mme	G. VERNET	Biologie Animale
M.	L. CECCHI	Physique
M.	H. ANDRILLAT	Astronomie
M.	M. SAVELLI	Physique
M.	M. MATTAUER	Géologie
M.	L. FUZET	Zoologie (C.S.U.P.)
M.	C. DELOUPY	Physique
M.	L. CRAMBAST	Botanique

Professeurs sans chaire

Mme	M.L. DE POUQUES	Botanique (C.S.U.P.)
M.	P. MURAOUR	Géophysique appliquée
M.	G. TOURNE	Chimie
M.	J. REMY	Géologie
M.	P. DEMANGEON	Géologie
M.	A. BONNET	Botanique
Mme	S. ROBIN	Physique
Mme	Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U.P.)

M.	E. GROUBERT	Physique
Mme	H. GUASTALLA	Biologie physico- Chimique
M.	G. LAMATY	Chimie
M.	F. PROUST	Géologie
Mlle	A. BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U.P.)
M.	A. BASSOMPIERE	Physique
M.	R. MARTY	Psychophysiologie
M.	M. MAURIN	Chimie
M.	N. ROBY	Mathématiques
Mme	M. PARIS	Physiologie Végétale

Professeurs Associés.

M.	E. AKUTOWICZ	Mathématiques
M.	A. MICALI	Mathématiques
M.	C. VAGO	Biologie Animale
M.	K. KOHLER	Biochimie

Maîtres de Conférences

M.	R. GAUFRES	Chimie
M.	J.J. SOULIER	Chimie (C.S.U.P.)
M.	J. PARIS	Zoologie
M.	P. MOLINO	Mathématiques
M.	G. BOUGNOT	Physique
M.	Y. GUITTON	Physiologie Végétale (C.S.U.P.)
M.	F. BOMBERE	Physique (C.S.U.P.)
M.	G. PUISSEGUR	Biologie Animale (C.S.U.P.)
M.	P. VIALLET	Chimie (C.S.U.P.)
M.	L. THALER	Géologie
M.	J. LEGRAND	Physiologie Animale
M.	M. ROUZEYRE	Physique
M.	P. SABATIER	Mathématiques
M.	Ch. CASTAING	Mathématiques (C.S.U.P.)

Chargés d'Enseignement :

M.	M. LEFRANC	Mathématiques
M.	A. STURER	Mathématiques
M.	C. BENZAKEN	Mathématiques
Mlle	Ch. BARBANCE	Mathématiques (C.S.U.P.)

A la mémoire de mon père,

A ma mère

A ma femme

A mes enfants

A tous les miens

A mon Maître,

Monsieur le Professeur MOUSSERON
Professeur à la Faculté des Sciences.
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure
de Chimie de Montpellier.
Membre correspondant de l'Institut.

A Monsieur le Professeur JACQUIER

Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

A Monsieur le Professeur LAMATY

Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

A Monsieur le Professeur NATTAGHE

Professeur à la Faculté des Sciences de Tananarive.

A Madame LAURENT-DIEUZEIDE

Maître Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon.

Avant -- Propos

Monsieur le Professeur MOUSSERON m'a fait l'honneur de suivre avec le plus grand intérêt l'accomplissement de ce travail et je suis heureux de lui exprimer toute ma gratitude. La haute valeur de son enseignement a grandement contribué à ma formation et son dynamisme scientifique restera pour moi un exemple.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur JACQUIER, dont j'ai hautement apprécié l'enseignement, pour l'honneur qu'il me fait de siéger à ce jury.

Monsieur le Professeur LAMATY a bien voulu accepter de juger ce travail et suivre la réalisation de mon second sujet. Je lui exprime ici toute ma gratitude.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur NATTAÏE d'avoir bien voulu faire partie du jury. Je le remercie également pour les encouragements qu'il m'a constamment prodigués.

Cette thèse a été réalisée en étroite collaboration avec Madame LAURENT-DIEUZEIDE, Maître Assistant à la

Faculté des Sciences de Lyon, qui après m'avoir initié à la recherche, a bien voulu accepter de diriger ce travail. J'ai grandement bénéficié de ses vastes connaissances scientifiques et suis heureux de lui exprimer ici, ma profonde gratitude. Grâce à ses fréquents et judicieux conseils, par une correspondance suivie, la majeure partie de ce travail a pu être effectuée au Laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Tananarive.

J'exprime ma vive reconnaissance à M. le Professeur LAURENT qui s'est intéressé à mon travail et en a facilité réalisation en me permettant d'effectuer des travaux de synthèse et d'analyse dans son Laboratoire, à la Faculté des Sciences de Lyon.

Mes camarades de Laboratoire, aux Facultés des Sciences de Tananarive et de Lyon, ont su faire régner une atmosphère d'amitié et de sympathie qui a rendu ce travail plus agréable, je les en remercie.

INTRODUCTION

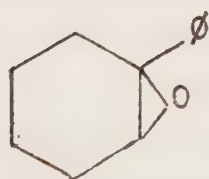
Pour mettre en évidence le processus de solvolysé des tosylates, deux des critères employés sont l'effet isotopique, du deutérium sur la vitesse de réaction et l'étude du réarrangement des produits de solvolysé d'après la position de l'atome de deutérium. Ceci nous a conduit à préparer les tosylates phényl-2 cyclaniques α ou β deutériés. Nous exposons dans la première partie de ce travail le mode de préparation des alcools correspondants.

Le tosylate de phényl-2 éthyle et ses homologues substitués par des groupements méthyles sur les carbones 1 et 2 ont fait l'objet de nombreux travaux (20, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32). Le processus de solvolysé proposé pour certains de ces esters (20, 25, 33) a été contesté (34). Nous avons pensé que l'étude de la solvolysé des tosylates phényl-2 cyclaniques aux conformations mieux fixées (pas de libre rotation autour de la liaison C_1-C_2), pouvait faciliter l'interprétation des résultats de la solvolysé des tosylates phényl-2 aliphatiques. La deuxième partie de ce travail se rapporte à l'étude de la solvolysé des deux séries de composés dans le dioxanne aqueux.

PREMIERE PARTIE

PREPARATION DES PHENYL-2 CYCLANOLS CIS ET TRANS α ET β DEUTERIÉS

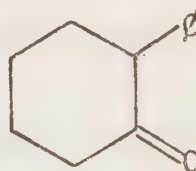
Nous avons préparé les phényl-2 cyclanols cis et trans α et β deutériés, en réduisant le phényl-1 époxycyclohexane et phényl-1 époxycyclopentane par divers deutériures d'aluminium. Afin de déterminer pour chaque produit, les meilleures conditions expérimentales (utilisation de deutériure d'aluminium lithium ou de ses mélanges avec le chlorure d'aluminium) nous avons entrepris une étude détaillée de la réduction des phényl-1 époxycyclohexane 1, phényl-1 époxycyclopentane 2, phényl-2 cyclohexanone 3 et phényl-2 cyclopentanone 4.



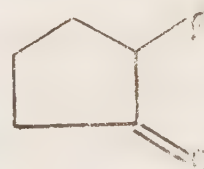
1



2



3



4

La possibilité d'isomérisie cis, trans dans les produits formés nous a conduit à des discussions sur les mécanismes de réduction.

Le solvant utilisé pour les réductions est l'éther anhydre.

Les réducteurs employés sont les suivants :

- AlH_4Li ou AlD_4Li seuls.

- Les mélanges $3 \text{AlH}_4\text{Li} - 1 \text{AlCl}_3$ et $3 \text{AlD}_4\text{Li} - 1 \text{AlCl}_3$, qui dans les conditions employées (1, 2, 3), donnent l'hydrure (ou deutériure) d'aluminium. Les réductions ainsi effectuées sont désignées " réductions par AlH_3 ou AlD_3 ".

Les mélanges $\text{AlH}_4\text{Li} - \text{AlCl}_3$ (et $\text{AlD}_4\text{Li} - \text{AlCl}_3$) dans des proportions comprises entre 1-3 et 1-4 qui dans nos conditions expérimentales (4) donneraient en particulier (3) l'espèce AlHCl_2 (ou AlDCl_2). Ces réactions seront désignées réduction par " AlHCl_2 ou AlDCl_2 ".

Les proportions relatives des différents produits formés sont déterminées par analyse chromatographique en phase vapeur. La position du deutérium en 1 ou en 2 est déterminée à l'aide des spectres de résonance magnétique nucléaire (5).

RESULTATS ET DISCUSSIONS

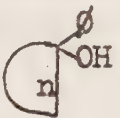
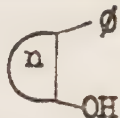
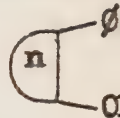
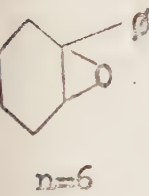
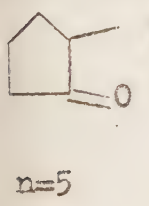
A) Réduction par l'hydrure (et le deutériure) d'aluminium lithium.

Les résultats sont résumés dans le tableau I.

Contrairement à ce qui se produit pour le phényl-1 époxy-1,2 cyclohexane, la réduction du phényl-1 époxy-1,2 cyclopentane par l'hydrure d'aluminium lithium donne les alcools correspondant aux deux ouvertures possibles de cet époxyde. Lorsque l'époxyde 2 est réduit par AlD_4Li , les alcools sont deutériés en 2 du groupement OH. La conformation cis du phényl-2 cyclopentanol et la position du deutérium

TABLEAU I

Pourcentages relatifs des alcools obtenus au cours de la réduction des phényl-1 époxy-1,2 cyclanes 1 et 2 et de la cétone 4 par l'hydrure (ou deutériure) d'aluminium lithium.

Espèce réduite	Exp N°	(AlH ₄ Li) (espèce réduite)	temps de reflux en mn	Rdt	% relatifs des alcools		
						 cis	 trans
 n=6	1	0,54	150	86	100		
 n=5	2	0,29	150	3	77	23	
	3	1,0	150	32	83	17	
	4	(*) 0,63	1400	76	80	20	
	5	1,0	1400	100	80	20	
 n=5	6	0,33	150	60		37	63
	7	0,84	120	100		39	61

(*) Réduction par AlD₄Li, les alcools sont deutériés en ³ du groupement OH.

prouvent que cet alcool s'est bien formé à partir de l'époxyde et non après une éventuelle transposition en cétone. La littérature (6) cite des couvertures d'époxydes phénylés par attaque du nucléophile sur le carbone le plus substitué, mais en proportion moindre (5%) (*).

L'époxy-3,4 butène-1 s'ouvre également par attaque du nucléophile sur le carbone, le plus substitué (7) ; cette attaque passe de 17% à 30% lorsque le rapport $(AlH_4Li)/(époxyde)$ varie de 0,26 à 2,1. En effet, la réduction d'époxydes et de cétones par l'hydrure d'aluminium lithium peut se faire (8) par l'intermédiaire d'une série d'anions :



Ces anions sont de plus en plus volumineux et les facteurs stériques seraient susceptibles de jouer un rôle dans la détermination du sens de l'attaque (7, 9).

On pourrait s'attendre à ce que les mêmes facteurs interviennent lors, de la réduction de l'époxyde 2. Nous avons donc fait varier le rapport $(AlH_4Li)/(époxyde)$ de 0,29 à 1 (exp. 2, 4 et 5). Dans la limite de la précision expérimentale on peut estimer que le pourcentage de phényl-2 cyclanol n'a pas varié.

Il faut également remarquer que la phényl-2 cyclopentanone (Exp. 6 et 7), est susceptible de donner, au cours de la réduction, les mêmes complexes que l'époxyde 2 lorsqu'il donne naissance au phényl-2 cyclanol cis. Nous trouvons que la variation du rapport $(AlH_4Li)/(cétone)$ de 0,33 à 0,84 est sans influence sur la proportion relative des alcools cis et trans obtenus. Il semble donc que les complexes formés dans le cas

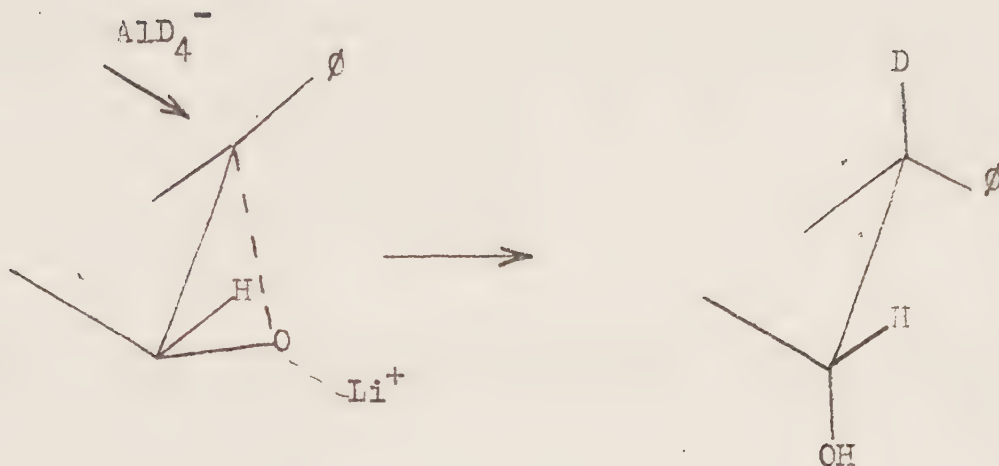
(*) Cette méthode nous a permis d'obtenir le phényl-2 cyclopentanol d-2 cis, en vue de préparer son tosylate. Il est pourtant rapporté (5) que cette réduction ne donne que l'alcool tertiaire.

de la réduction de l'époxyde 2 et de la cétone 4, soient moins stables que ceux correspondant à l'époxybutène. Ils subiraient la suite des réactions de déprotection proposées par ELIEL (9) qui conduisent à la formation de $(Al(OR)_4)^-$ et à la régénération de $(AlH_4)^-$. Le seul réducteur est alors $(AlH_4)^-$ quelles que soient les proportions $(AlH_4Li)/(espèce\ réduite)$.

Contrairement à ce qui se produit pour l'époxyde 2, l'époxyde 1 nous l'avons vu, donne uniquement le phényl-1 cyclanol. Cette différence de comportement ne semble pas devoir résider dans la nature des anions réducteurs. Par des études cinétiques sur des époxydes cyclaniques α substitués, WYLDE (10) a montré qu'en milieu basique, les époxydes cyclopentaniques sont moins réactifs que leurs homologues cyclohexaniques ; la réactivité est inversée en milieu acide. L'époxyde 2 serait donc plus sensible aux agents électrophiles que l'époxyde 1. Le tableau I montre par ailleurs (Exp. 1, 3 et 4) que le phényl-1 époxy-1,2 cyclopentane est moins réactif vis à vis du nucléophile $(AlH_4)^-$ que son homologue cyclohexanique.

De nombreux travaux (8, 11, 12) signalent que l'anion $(AlH_4)^-$ attaque l'époxyde selon un processus binucléaire. FELDSTEIN et VAN der WERF (13) ont mis en évidence le rôle que pouvait jouer l'ion lithium dans ces réductions. Selon ces auteurs, si l'époxyde est peu réactif avec les nucléophiles et se révèle sensible aux électrophiles, l'ion Li^+ , en se coordonnant à l'époxyde provoque une délocalisation de charges qui rend possible l'approche du nucléophile sur le carbone le plus substitué. Par analogie avec le modèle proposé par FELDSTEIN et VAN der WERF pour la réduction d'époxydes dérivés du stilbène (13) on peut envisager la réaction de AlD_4Li sur l'époxyde

2 selon le schéma suivant :



Ce processus rend bien compte de la formation du phényl-2 cyclopentanol d-2 cis. L'époxyde 1 qui, nous l'avons vu, est plus réactif que le phényl-1 époxy-1,2 cyclopentane vis à vis de $(\text{AlH}_4)^-$, subirait l'attaque de l'anion AlH_4^- sans l'aide de l'ion lithium. Cela expliquerait que l'approche du réducteur, comme dans le cas du méthyl-1 époxy-1,2 cyclohexane (11) ; se fasse uniquement sur le carbone le moins substitué.

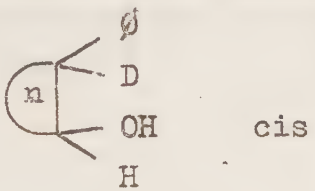
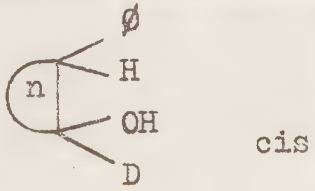
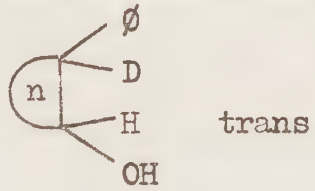
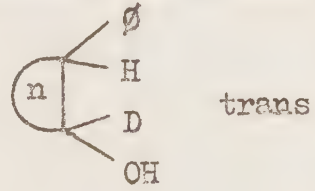
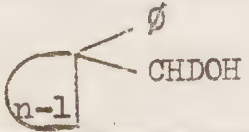
B) Réductions par AlH_3 et AlD_3 .

Les résultats sont résumés dans le tableau II.

La stéréochimie des produits formés à partir de l'époxyde 1 est analogue à celle obtenue par LANSBURY et Coll. à partir de l'époxyde 2 (5) : on obtient un mélange de phényl-2 cyclanol cis et trans. Il faut cependant remarquer que dans le cas de l'époxyde 1 la pureté isotopique des produits obtenus avec AlD_3 est plus grande que pour

Tableau II

Pourcentages relatifs des alcools obtenus au cours de la réduction des phényl-1 époxy-1,2 cyclanes 1 et 2 par AlH_3 ou AlD_3 .

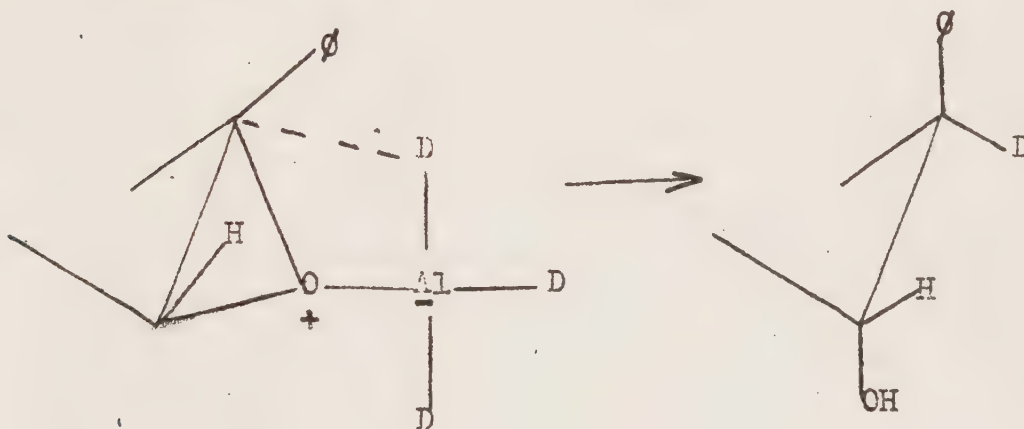
	 <u>1</u> n=6	 <u>2</u> n=5		
(AlH_3 ou AlD_3)/(époxyde)	1,8 (*)	1,37	2 (5)	1 (5)
	54	24	62	19
		2	21	56
	35	53	13	8
		1	4	17
	11	20		

(*) réduction par AlH_3

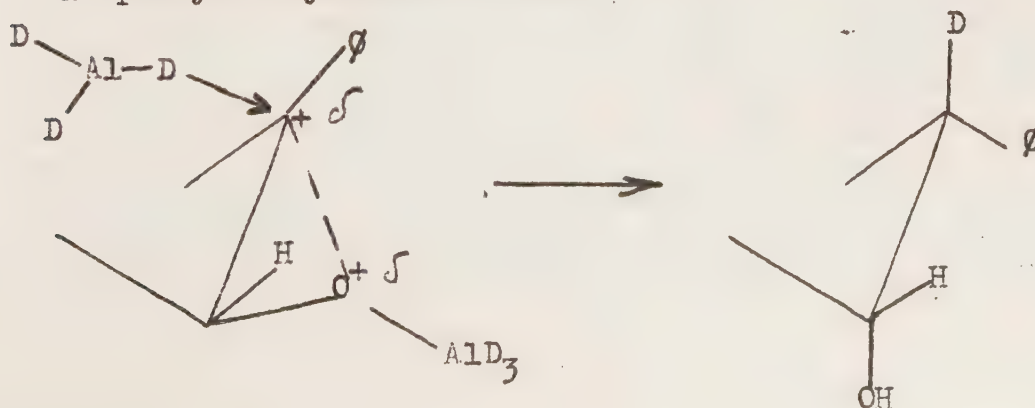
l'époxyde 2. Par ailleurs il se forme un produit de régression de cycle, le (phényl-1 cyclopentyl) méthanol. La stéréochimie des phényl-2 cyclanols formés, ainsi que le pourcentage de régression de cycle dépendent fortement du rapport initial $(AlH_3)/(époxyde)$.

LANSBURY et coll. (5) proposent, pour expliquer les résultats de l'ouverture de l'époxyde 2 par AlD_3 , trois mécanismes :

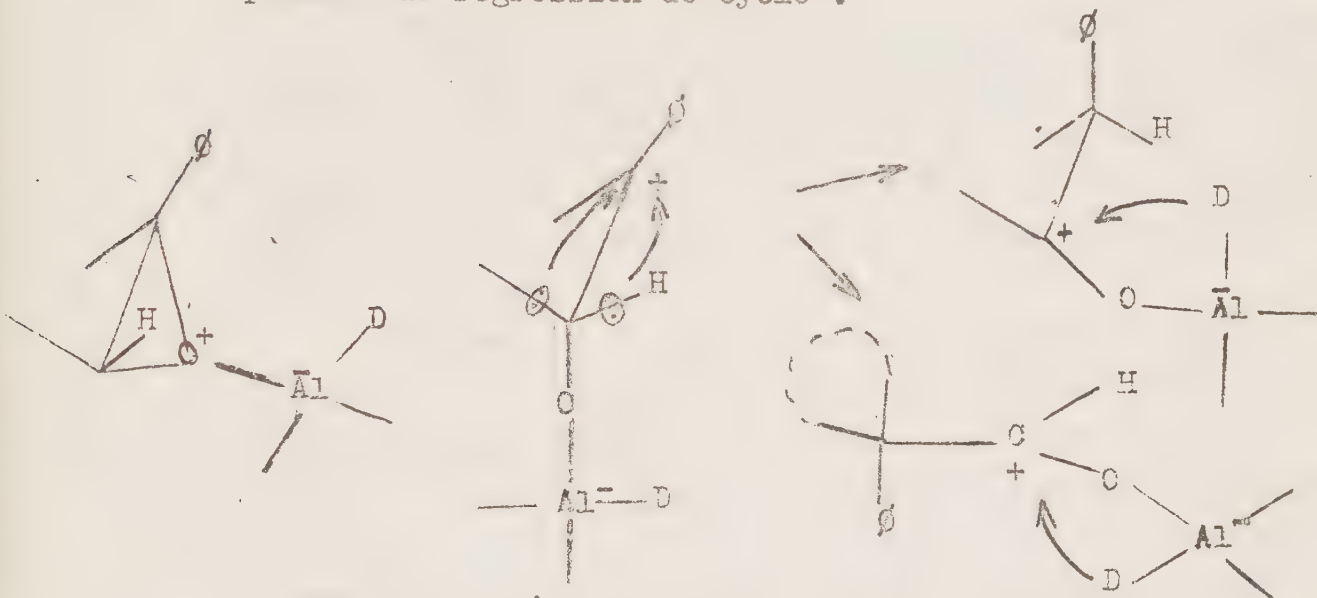
1) Un processus intramoléculaire analogue à celui suggéré par ASHBY (3) pour la réduction du triphényl-1,1,2 époxy-éthane, qui donnerait naissance au phényl-2 cyclanol d-2 trans :



2) Un processus bimoléculaire par lequel se formerait la phényl-2 cyclanol d-2 cis :



3) Une ouverture de l'époxyde par l'espèce électrophile, $\text{AlD}(\text{CR})_2$ suivie d'un processus intramoléculaire qui expliquerait la formation de phényl-2 cyclanols α deutériés cis et trans et dans le cas de l'époxyde 1, le produit de régression de cycle :



Ces trois mécanismes rendent bien compte de nos résultats pour la réduction de l'époxyde 1. L'augmentation de la quantité initiale d'hydrure de 1,37 à 1,8 moles favorise la formation du produit cis (augmentation du processus bimoléculaire 2 par rapport au processus 1). La réduction de l'époxyde 1 donne moins de produits correspondant au processus 3 (produits α deutériés et régression de cycle) puisque nous l'avons vu, l'époxyde cyclohexanique est moins sensible aux agents électrophiles que son homologue cyclopentanique. A propos du processus 3, il faut remarquer que l'alcool de régression de cycle représente environ 90% des produits se formant par cette voie. Ceci augmente la pureté isotopique des phényl-2 cyclohexanols par rapport aux phényl-2 cyclopentanols et rend possible l'utilisation de la réduction par AlD_3 pour obtenir des phényl-2 cyclohexanols β deutériés.

C) Réduction par AlHCl_2 et AlDCl_2 .

Les résultats obtenus pour la réduction des époxydes 1 et 2 et des cétones correspondantes sont résumés dans le tableau III.

L'époxyde 1 conduit, à côté de l'alcool de régression de cycle, à une petite proportion de phényl-2 cyclanols cis et trans. L'alcool trans est le produit majoritaire de ce mélange cis-trans (70%). La réduction de la phényl-2 cyclohexanone, dans les conditions voisines, donne plus d'alcool cis que d'alcool trans.

L'époxyde 2, ainsi que le laissaient prévoir les résultats de la littérature (2,3,4) donne un mélange de phényl-2 cyclopentanol cis et trans α deutériés (Exp. 12 et 13). Il se forme également de la phényl-2 cyclopentanone lorsqu'on laisse la réaction se poursuivre au delà du temps nécessaire à la réduction de 99,5% de l'époxyde initial (Exp. 10 et 11). La comparaison des expériences 10 et 14 montre, comme en série cyclohexanique, la différence des mélanges d'isomères obtenus en réduisant la cétone 4 et l'époxyde 2. Lorsqu'on laisse le reflux se prolonger au delà du temps où 99% de ces espèces ont réagi, on voit une réformation de cétone dans la réaction de AlHCl_2 sur la cétone 4. La réduction de la cétone 4 et celle de l'époxyde donnent le même mélange de produits après 1200 minutes de réaction.

ASHBY considère la réaction de 3 moles de chlorure d'aluminium sur une mole d'hydrure d'aluminium lithium de la façon suivante (3) :

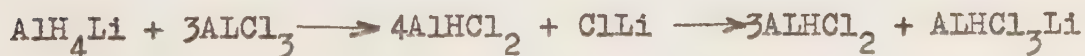
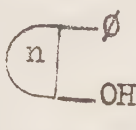
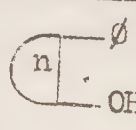
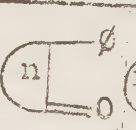
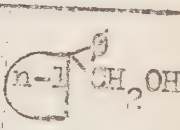
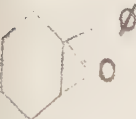
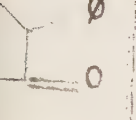


TABLEAU III

Pourcentages des produits obtenus au cours des réductions des phényl-1-époxy-1,2 cyclohexane et cyclopentane et des cétones correspondantes 3 et 4 par AlHCl_2 ou AlDCl_2 .

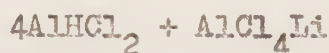
spèce réduite	Exp. N°	(AlH_4Li) (AlCl_3)	% réduit	temps de reflux en mn	 cis	 trans	 traces	 90
 n=6	8	1/4	99	120	3	7	traces	90
 n=6	9	1/3,5		150	60	40	traces	
 n=5	10	1/3,8	99,5	80	52	48	traces	
	11	1/3,6	100	1200	1,5	44	55	
	12	1/4(*)	99,3	120	16	70	14	
	13	1/3(*)	99,5	150	2	77	21	
 n=5	14	1/3,15		180	32,5	66	1,5	
	15	1/3,75		1200	1,5	47,5	51	

AlD_4Li remplace AlH_4Li

Dans l'expérience 13 (réduction de l'époxyde 2), l'absence de produits β deutériés montre qu'il n'y a pas d'attaque bimoléculaire par l'espèce $AlDCl_3^-$. L'espèce réductrice à considérer dans ce cas est $AlHCl_2$. Nos résultats montrent (Exp. 8, 10, 11, 12) que le mélange 1 - 4 réagit également de cette façon. En effet les deux réactions proposées pour ce mélange sont la formation de :



ou de



La présence de $AlCl_3$ dans le milieu semble devoir être écartée. Cette espèce transposerait l'époxyde 2 en cétone avant sa réduction. En effet, la transposition de l'époxyde 2 par une solution étherée de $AlCl_3$ est totale en 10 minutes à la température ambiante. Donc, dans le temps nécessaire à la réduction de 99,5% de l'époxyde 2 (80 minutes au reflux), tout l'époxyde serait transposé en cétone avant la réduction. Or il reste, dans l'expérience 10, 0,5% d'époxyde non réduit.

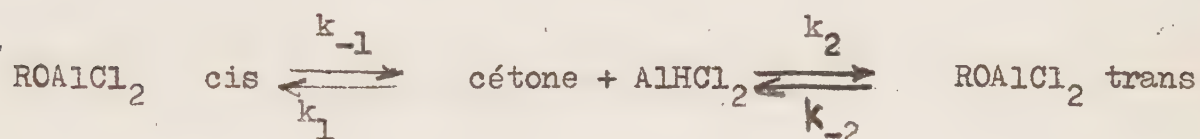
Dans le cas de l'époxyde 1, 10% au plus de produits pourraient s'être formé par réduction de la cétone. Mais ici les mélanges cis-trans sont différents pour l'époxyde et la cétone.

Nous pensons donc que, quelles que soient les proportions du mélange $AlH_4Li + AlCl_3$ entre 1-3 et 1-4, $AlHCl_2$ est la seule espèce réductrice.

ASHBY (5) propose, pour la réduction du triphényl-1,1,2-époxy-1,2 éthane, un mécanisme dans lequel $AlDCl_2$ provoque dans une première étape, l'ouverture de l'époxyde. Il y a formation d'un ion carbenium semblable à celui formé dans le cas de la réduction par AlH_3 . Il réagira de la façon précédemment décrite avec réarrangement avant la fixation de l'hydrogène (ou du deutérium). $AlHCl_2$ étant plus électrophile (donc moins

nucléophile) que AlH_3 , le processus bimoléculaire qui existait pour ce dernier, disparaît ici, puisqu'il n'y a pas formation de produits β deutériés.

Il reste à expliquer l'évolution des mélanges réactionnels lorsqu'on prolonge le reflux (Exp. 10 et 11 ; Exp. 14 et 15). ELIEL en réduisant les alkoxy-4 cyclohexanones avec un défaut de AlHCl_2 (14) obtient le produit thermodynamiquement le plus stable, par suite de la réversibilité :



Dans le cas de la réduction de la cétone 4, nous sommes partis de concentrations en cétone et en AlHCl_2 voisines. Nous pouvons donc écrire, en première approximation :

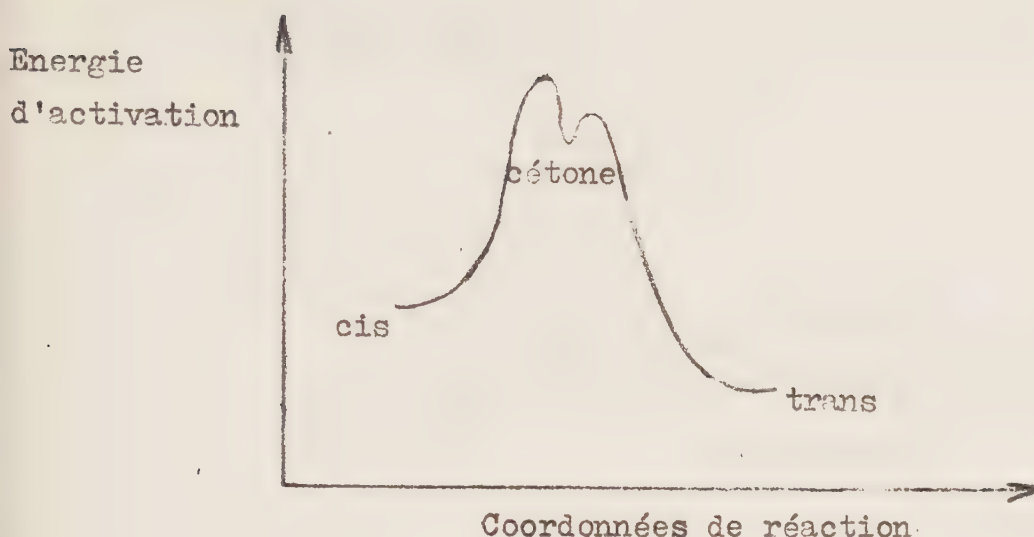
$$k_1/k_{-1} = (\text{ROAlCl}_2 \text{ cis})/(\text{cétone})^2$$

$$k_2/k_{-2} = (\text{ROAlCl}_2 \text{ trans})/(\text{cétone})^2$$

Si on suppose qu'après 1200 minutes de reflux l'équilibre est atteint, ceci nous donne :

$$k_1/k_{-1} \ll k_2/k_{-2}$$

Dans ces conditions (15), le diagramme énergétique a l'allure suivante ($k_2 > k_1$ puisque le produit trans représente 67% du mélange d'alcools dans l'expérience 14) :



Au bout de 180 minutes (Exp. 14), la réaction retour complexe $\longrightarrow$ cétone est trop lente pour s'être produite ; toute la cétone se réduit. Mais si l'on prolonge le reflux, il y a reformation de cétone et de l'alcool thermodynamiquement le plus stable.

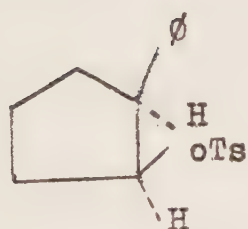
Dans le cas de la réduction de l'époxyde 2, les complexes formés étant les mêmes que ceux de la réduction de la cétone 4, il intervient également un phénomène d'équilibre et après 1200 minutes de reflux, on obtient un mélange très voisin de celui donné par la cétone.

Les expériences 12 et 13 ne sont pas directement comparables aux expériences 10 et 11 puisque dans ces cas on a utilisé AlDCl_2 . Ceci est susceptible de modifier les valeurs des constantes k_1 , k_2 , k_{-1} et k_{-2} ; donc de modifier les proportions des différents produits à l'équilibre.

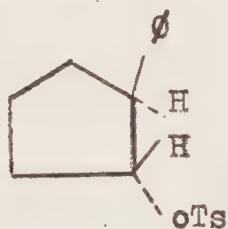
DEUXIEME PARTIE

SOLVOLYSE DE TOSYLATES PHENYL-2,
CYCLANLIQUES ET PHENYL-2 ALIPHATIQUES

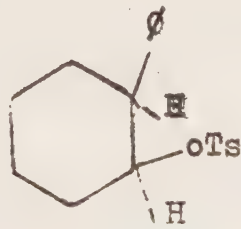
Nous avons étudié d'une part, les tosylates de phényl-2 cyclopentyle cis (A) et trans (B) et de phényl-2 cyclohexyle cis (C) et trans (D),



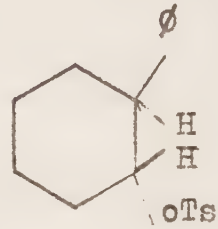
(A)



(B)



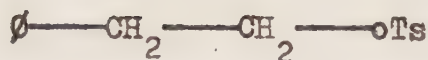
(C)



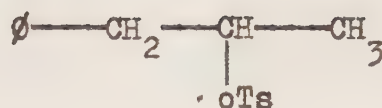
(D)

ainsi que leurs homologues α et β deutériés ; d'autre part les tosylates de phényl-2 éthyle (F), phényl-1 propyle-2 (G), phényl-3 butyle-2 thréo (H) et érythro (J) et méthyl-3

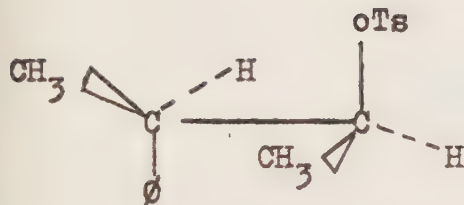
phényl-3 butyle-2 (K) :



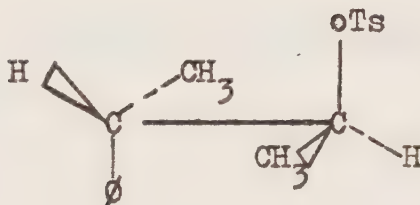
(F)



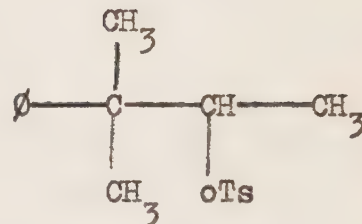
(G)



(H)



(J)



(K)

Le tosylate (H) α et β deutérié et le tosylate (K) α deutérié ont été également étudiés.

Les solvolyses sont effectuées dans les mélanges eau - dioxanne désignés dioxanne " 20 H₂O" et dioxanne "50 H₂O" et qui contiennent respectivement 20% et 50% d'eau en volume.

LES CRITERES DE MECANISMES

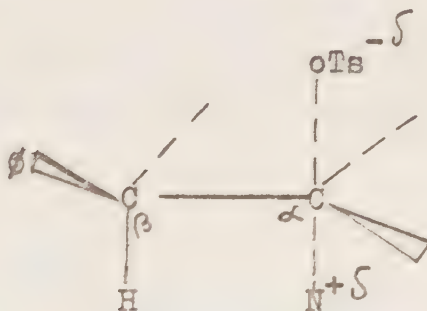
Nous rappelons d'abord les mécanismes correspondant aux différents processus de solvolysse, ensuite, nous exposons les critères employés pour distinguer ces processus.

I - Mécanismes généralement envisagés dans la solvolysse des tosylates.

1°) Processus bimoléculaires.

a) Substitution.

L'étape lente des réactions de substitution S_N^2 est l'attaque du nucléophile $N:$ sur le carbone fonctionnel, du côté opposé au groupement tosylo. A ce processus correspond l'état de transition :



Lorsque $N:$ est une molécule de solvant, nous dirons qu'il y a " participation du solvant ".

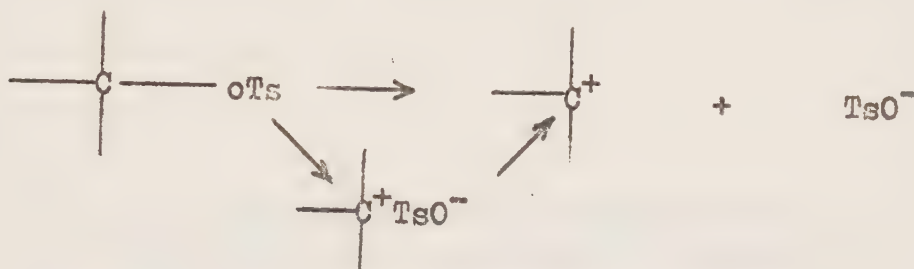
b) Elimination.

Une élimination bimoléculaire E_2 peut résulter de l'arrachement du proton en β par le nucléophile. Cette attaque provoque simultanément le départ de l'anion.

De telles réactions se rencontrent dans les milieux fortement basiques et ne peuvent pas être envisagées ici.

2°) Processus monomoléculaires.

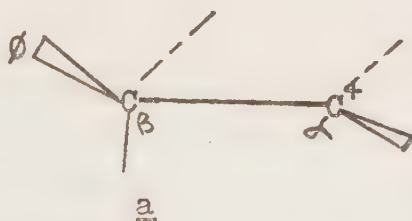
Ils conduisent à un intermédiaire ionique, le carbonium, à partir duquel se forment les produits de solvolysse. Selon la constante diélectrique du milieu et le tosylate considéré, il peut y avoir un intermédiaire entre la molécule covalente et le carbonium, qui est la paire d'ions :



paires d'ions

a) Le processus S_N1 :

L'étape lente de la réaction est la rupture de la liaison C—OTs sans aucune intervention covalente (solvant, groupements voisins,) dans l'état de transition. Cette étape conduit au carbonium a



b) L'assistance

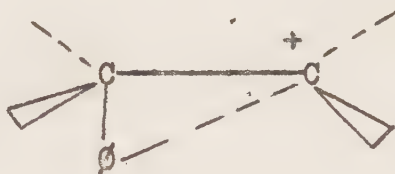
La réactivité de certains composés peut se trouver augmentée par rapport à celle que laisseraient prévoir les considérations sur l'influence de l'effet inductif des substituants en β. Ce phénomène est expliqué, dans le cas qui

nous occupe, par " l'assistance à l'ionisation " (28). Il y aurait interaction du doublet de liaison ($C-H$ ou $C-\phi$) avec le centre réactionnel.

Lorsqu'il y a assistance du phényle, des auteurs ont proposé des intermédiaires du type b ou c (20, 25, 33)



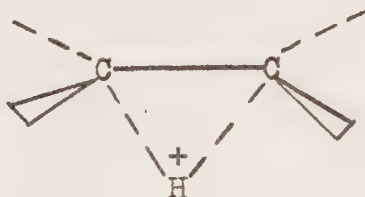
b



c

qui expliquent la conformation des produits formés.

Pour l'assistance de l'hydrogène, certains auteurs (35) ont également proposé un intermédiaire ponté d

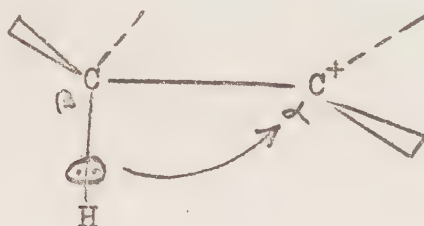


d

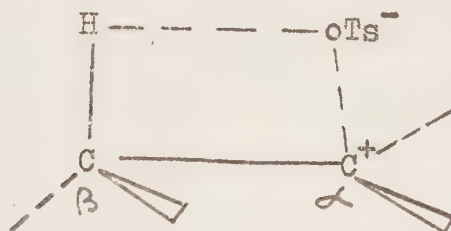
Le processus d'assistance ne peut se produire que lorsque l'hydrogène ou le phényle sont en trans par rapport au groupement tosylo. Ceci souligne l'importance de l'étude des tosylates cyclohexaniques et cyclopentaniques aux conformations mieux fixées que les tosylates aliphatiques.

c) Cis et trans élimination E_1 .

En général, on admet que dans les éliminations E_1 , l'hydrogène qui s'élimine, est en trans par rapport à l'orbitale vacante du carbonium (36):



Certains auteurs pensent (37) que l'anion tosylate restant au voisinage du carbone $C\alpha$ (par suite de l'existence d'une paire d'ions) peut induire une stéréochimie cis, comme dans les éliminations pyrolytiques (19), en arrachant le proton en β situé du même côté du plan :



II- Critères de mécanismes.

Nous avons considéré en général cinq critères dans l'étude de la solvolysé des tosylates :

- La comparaison de la constante de vitesse de solvolysé du tosylate aliphatique (k_H) à celle de son homologue substi-

tué par un phényle en β (k_β).

- Les effets isotopiques dus à la substitution d'un atome d'hydrogène en α ou β par le deutérium.

- L'étude des produits formés dans la solvolysé.

- Les effets de sels sur la vitesse de réaction.

- L'influence du solvant et la variation d'entropie.

INFLUENCE DES SUBSTITUANTS EN β SUR LA VITESSE
DE SOLVOLYSE DANS LE DIOXANE "20 H₂O"

Le rapport $k_H/k_\emptyset$ des constantes de vitesse de solvolysse précédemment définies peut fournir une indication sur l'accélération apportée par les substituants en β par rapport à la vitesse de solvolysse SN_1 des tosylates phényl-2 aliphatiques et phényl-2 cyclaniques. Cependant il faut d'une part s'assurer que k_H représente la constante de vitesse de solvolysse du processus SN_1 , d'autre part estimer la décélération apportée par l'effet inductif du phényle.

1^o) Constante de vitesse de solvolysse k_H des tosylates aliphatiques et cyclaniques.

Dans l'hypothèse d'une dualité des mécanismes SN_1 et SN_2 aux constantes de vitesse respectives k_1 et k_2 , la constante de vitesse expérimentale k_H pour la solvolysse dans le diéthane aqueux, vérifie la relation (voir partie expérimentale)

$$k_H = k_1 + K_2 (OH_2) \quad (1)$$

Puisque la concentration en eau reste pratiquement constante tout au long de la solvolysse, nous poserons :

$$k_2 (OH_2) = k'_2$$

et l'équation (1) devient :

$$k_H = k_1 + k'_2 \quad (2)$$

Nous avons mesuré les constantes de vitesse de solvolysé k_H des tosylates aliphatiques et cyclaniques dans le dioxanne "20 H₂O". Les résultats sont résumés dans le tableau V.

La constante de vitesse de solvolysé k_H du tosylate d'éthyle est plus faible que celle des tosylates secondaires étudiés ici. Par contre, la réactivité des halogénures d'alkyle correspondants est inversée, au cours de l'échange bimoléculaire d'ions iodures, dans l'acétone. Des auteurs (38) ont en effet mesuré les vitesses relatives ci-après :

éthyle	>	phényl-2	éthyle	»	isopropyle	✓	butyle-2	✓	cyclopentyle	»	cyclohexyle
1		0,5					$\sim 10^{-2}$				$\sim 10^{-4}$

Nous verrons que la solvolysé du tosylate de phényl-2 éthyle dans le dioxanne "20 H₂O" présente les caractéristiques d'un processus SN₂. Ce processus doit être prédominant, sinon le seul, pour la solvolysé du tosylate d'éthyle dans le même solvant. Sa constante de vitesse de solvolysé, notée k_{EtoTs} , sera une limite supérieure de la valeur de k_2 pour les autres produits.

Nous avons porté dans le tableau V la valeur du rapport k_H/k_{EtoTs} . Vus les chiffres cités plus haut pour les réactions d'échange bimoléculaire des halogénures, nous pensons que les accélérations constatées par rapport à k_{EtoTs} rendent peu probable la présence d'un mécanisme SN₂ au cours de la solvolysé des tosylates secondaires dans le dioxanne "20 H₂O". Il en serait de même à fortiori pour leurs homologues substitués en β par le phényle puisque les processus bimoléculaires sont défavorisés au fur et à mesure que l'encombrement stérique augmente.

TABLEAU V

Constantes de vitesse de solvolysse k_H des tosylates aliphatiques et cyclaniques; dans le dioxanne "20 H₂O".

Tosylate	T °C	$10^{-3} \frac{k_H}{mn} - 1$	k_H/k_{EtOTs}
<chem>CH3-CH2-OTs</chem>	100	6,8	1
<chem>CH3-CH(OTs)-CH3</chem>	70	3,7	10 (*)
<chem>CH3-CH2-CH(OTs)-CH3</chem>	100 70	44,4 2,3	6,5
<chem>CH3-CH(CH3)-CH(OTs)-CH3</chem>	70	5,9	16 (*)
<chem>C1CCCCC1OTs</chem>	100 70	22,4 1,2	3,3
<chem>C1CCCC1OTs</chem>	70	19,5	50 (*)

(*) Rapports estimés d'après les constantes de vitesse k_H des tosylates de butyle-2 et de cyclohexyle à 100 °C et 70 °C.

2°) Estimation du ralentissement apportée par le phényle sur la vitesse de solvolysé SN_1 des tosylates dans le dioxanne "20 H_2O ".

Le phényle ralentit la vitesse par effet inductif. Pour estimer ce ralentissement, il nous a paru plus commode de comparer les vitesses de solvolysé des tosylates de cyclohexyle et de phényl-2 cyclohexyle trans. Il y'a en effet de fortes présomptions pour que la solvolysé de ce dernier se fasse selon un processus SN_1 puisque les groupements phényle et tosylo doivent être diéquatoriaux (ce qui rend difficile l'assistance du phényle). Nous verrons effectivement que dans ce cas, la migration du phényle, si elle a lieu, n'excède pas 2%.

Nous trouvons dans le dioxanne "20 H_2O " :

$$k_H/k_\emptyset = 20 \text{ à } 70^\circ C$$

$$k_H/k_\emptyset = 15 \text{ à } 100^\circ C$$

Ce rapport représenterait la décélération apportée à la vitesse SN_1 par l'effet inductif du phényle sur les tosylates secondaires dans le dioxanne "20 H_2O ".

Nous considérerons donc, que les valeurs :

$$k_{SN_1} = k_H/20 \text{ à } 70^\circ C$$

$$k_{SN_1} = k_H/15 \text{ à } 100^\circ C$$

représentent les constantes de vitesse de solvolysé SN_1 du tosylate substitué en β par le phényle.

Lorsque nous trouvons un rapport $k_H/k_\emptyset$ très inférieur à l'estimation précédente, cela sera une présomption pour qu'il y ait soit assistance du phényle ou de l'hydrogène, soit

accélération par compression stérique (39).

3°) Valeurs des rapports k_H/k_D . - Discussion.

Les résultats sont résumés dans le tableau VI.

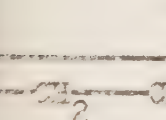
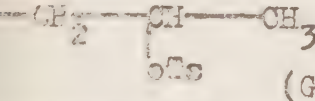
La décélération observée sur la vitesse de solvolysé du tosylate de phényl-2 éthyle par rapport à celle de son homologue aliphatique (qui se solvolysé selon SN_2) peut avoir deux raisons ; l'encombrement stérique qui ralentit le processus SN_2 et l'effet inductif du phényle qui selon STREITWIESER (40) provoque une décélération plus faible dans ce type de réactions que dans les processus SN_1 .

Pour les tosylates secondaires, nous ferons les remarques suivantes :

a) Tosylates phényl-2 cyclaniques.

L'accélération observée au cours de la solvolysé des tosylates de phényl-2 cyclopentyle et phényl-2 cyclohexyle cis, peut être due à l'assistance de l'hydrogène ou à une augmentation de la réactivité par compression stérique. Il faut remarquer en particulier que le tosylate de cyclohexyl-2 cyclohexyle cis pour lequel il n'y a pas de ralentissement par effet inductif, a une vitesse 26 fois supérieure à celle du tosylate de cyclohexyle dans le dioxanne "20 H₂O" à 70°C. Cependant l'accélération est plus faible pour le tosylate de phényl-2 cyclopentyle cis. L'explication serait que dans l'hypothèse d'une assistance de l'hydrogène, le tosylate cyclohexanique où le phényle est probablement équatorial et les liaisons C—H et C—OTs axiales, l'hydrogène occupe une position privilégiée. Par contre, le squelette cyclopenta-

vitesse de solvolysé des tosylates phényl-2 aliphatiques et phényl-2 cycla-
liques dans le dioxanne "20 H₂O" ; accélération apportée par les substituants
par rapport à la constante de vitesse de solvolysé k_{SN_1} .

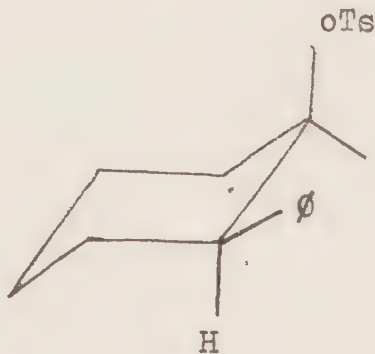
Tosylate	TSC	k_{ϕ} 10^{-3} mn^{-1}	k_H/k_{ϕ}	k_{ϕ}/k_{SN_1}	Interprétation de k_{ϕ}/k_{SN_1}
 cis (A)	70	10,6	1,8	11	accélération
	70	2,12	8,9	2,2	SN_1 légère accélération
 trans (B)	70	1,34	0,95	21	accélération
	100	30	0,75	20	
 cis (C)	70	0,06	20	1	SN_1
	100	1,50	15	1	
trans (D)	100	1,30	5,2		(*)
 (F)	100	0,54	6,9	3	SN_1 légère accélération
thréo (E)	70	1,03	2,2	9	accélération
	100	20,8	2,1	7	
érythro (J)	70	1,10	2,1	9,5	accélération
	100	21,2	2,1	7	
 (K)	70	18	0,33	60	accélération

Voir les discussions ultérieures sur ce tosylate.

-nique du tosylate (A) doit subir une déformation pour que le groupement fonctionnel soit pseudo-axial (41, 42) afin de faciliter le même processus.



(A)



(C)

Au contraire, l'accélération par compression stérique ^{plus} devrait être importante en série cyclopentanique.

b) Tosylates phényl-2 aliphatiques.

Il est admis (24, 28, 43) que la solvolysé du tosylate de méthyl-3 phényl-3 butyle-2 est assistée par le phényle avec possibilité de compression stérique pour expliquer la forte accélération. Ceci est conforme à nos résultats. L'accélération est certainement supérieure à celle que nous avons estimée car la vitesse de solvolysé du tosylate aliphatique prise comme référence est elle-même accrue par assistance de l'hydrogène (44).

L'accroissement de la vitesse de solvolysé observée pour les tosylates de phényl-3 butyle-2 thréo et érythro serait provoquée par l'assistance du phényle (24, 33) mais probablement aussi par l'assistance de l'hydrogène comme c'est le cas pour les tosylates de méthyl-3 butyle-2 (44) et de cyclohexyl-3 butyle-2 thréo et érythro (35).

Le tosylate de phényl-1 propyle-2 subit une accélération faible, comparable à celle observée par WINSTEIN au cours de l'acétolysé de ce composé (25). Cet auteur considère

que le phényle apporte une faible contribution à l'ionisation de ce tosylate.

Lorsque la vitesse de solvolysé est accélérée par rapport à celle du tosylate aliphatique correspondant, nous avons envisagé l'assistance des substituants en β et l'accélération par compression stérique. L'étude de l'effet isotopique provoqué par un atome de deutérium en α ou β permet de mettre en évidence l'assistance du phényle ou de l'hydrogène (45). Nous avons donc comparé les constantes de vitesse de solvolysé des tosylates deutériés (k^D) à celles de leurs homologues non deutériés (k^H) dont la solvolysé peut être assistée par les substituants en β .

EFFETS ISOTOPIQUES DU DEUTERIUM EN α OU β SUR LA VITESSE DE SOLVOLYSE

1^o) Effets isotopiques β .

Les effets isotopiques β sont très différents selon les mécanismes de solvolyse :

- k^H/k^D reste voisin de l'unité pour les réactions SN_2 (31) ou lorsque la solvolyse est assistée par le phényle (31, 46).

- Dans le processus SN_1 , SHINER et HUMPHREY (47) estiment, en fonction de l'angle dièdre θ des liaisons C—H et C—OTs, les effets isotopiques suivants (à 45° dans eau-éthanol) :

θ	180°	30°	60°
k^H/k^D	1,31	1,07	1,01

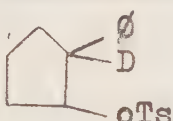
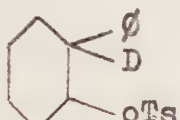
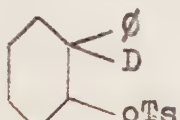
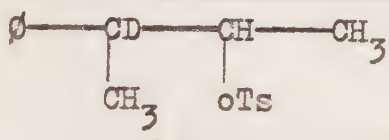
- Le rapport k^H/k^D est de l'ordre de 2 (35, 44, 48), lorsque l'hydrogène en β assiste l'ionisation monomoléculaire.

Nous avons mesuré les effets isotopiques β sur les tosylates de phényl-2 cyclopentyle cis, de phényl-2 cyclohexyle cis et trans et de phényl-3 butyle-2 thréo. Les résultats sont donnés dans le tableau VII.

Les effets isotopiques sont différents pour les tosylates diastéréoisomères de phényl-2 cyclohexyle cis et trans. Le rapport k^H/k^D trouvé pour ce dernier est compatible avec le mécanisme SN_1 (49). Ce rapport de 1,20 indiquerait que l'angle θ précédemment défini serait compris entre 0° et 30°.

TABLEAU VII

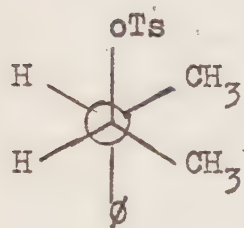
Effets isotopiques β dans le dioxanne "20 H₂O".

Tosylate	% de deutérium en β à $\pm 5\%$ (*)	T °C	k^H/k^D
 cis (A)	95	70	1,73
 cis (C)	90	100	2,0
 trans (D)	95	100	1,20
 (H)	90 (50)	90	1,34

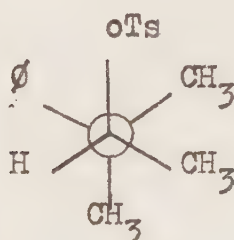
(*) Ces chiffres représentent aussi le % d'hydrogène en α (voir partie expérimentale).

La valeur du rapport $k^H/k^D = 2$, pour le tosylate de phényl-2 cyclohexyle cis indique que l'hydrogène en β assiste l'ionisation. Nous trouvons pour son homologue cyclopentanique (A) un effet isotopique qui quoique plus faible (*) est encore compatible avec un processus d'assistance (35).

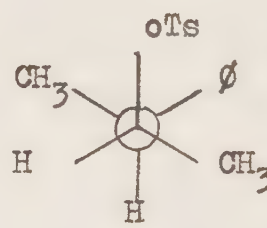
L'effet isotopique ($k^H/k^D = 1,34$) du tosylate de phényl-3 butyle-2 thréo est la valeur limite attendue pour un processus SN_1 , dans un système rigide où l'angle θ vaut 180° . Or le tosylate existe sous trois conformations privilégiées :



T_1



T_2



T_3

parmi lesquelles, T_3 seulement donnerait l'effet isotopique maximum. Cependant, cette conformation ne paraît pas être la plus stable. En outre nous verrons que l'assistance du phényle apporte une contribution d'environ 50% dans l'ionisation du tosylate et pour ce processus, l'effet isotopique est nul (31, 46). Il apparaît donc que l'hydrogène assiste également l'ionisation.

2°) Effets isotopiques $\propto$.

L'effet isotopique est faible (k^H/k^D voisin de l'unité) (31, 51,) pour les réactions SN_2 .

(*) Cet effet isotopique est mesuré à $70^\circ C$; sa valeur serait plus faible à $100^\circ C$ (52, 44).

Dans les réactions monomoléculaires le rapport k^H/k^D est de l'ordre 1,15-1,20 (49, 31, 53) mais l'effet isotopique est plus élevé lorsqu'il n'y a aucune contribution covalente dans l'état de transition (45).

Nous avons mesuré les effets isotopiques α sur les tosylates de phényl-2 cyclopentyle cis et trans, de phényl-3 butyle-2 thréo et de méthyl-3 phényl-3 butyle-2. Les résultats sont donnés dans le tableau VIII.

L'effet isotopique le plus élevé s'observe pour le tosylate de phényl-2 cyclopentyle trans pour lequel l'accélération de la vitesse de solvolysé est, nous l'avons vu, peu importante. Son diastéréoisomère cis conduit à un effet isotopique plus faible ce qui est conforme avec le processus d'assistance déjà discuté.

La valeur du rapport k^H/k^D pour le tosylate de phényl-3 butyle-2 thréo est compatible avec le processus d'assistance de l'hydrogène et du phényle. En effet, dans le cas d'assistance du phényle l'effet isotopique de deux atomes de deutérium en α conduit à un rapport k^H/k^D voisin de 1,20 (46, 31).

Le tosylate de méthyl-3 phényl-3 butyle-2 donne à 70°C un effet isotopique légèrement plus élevée que le tosylate thréo (H), à 90°C. L'écart est trop faible pour conclure que l'assistance du phényle est moins importante puisqu'il peut résulter de l'influence de la température sur le rapport k^H/k^D (52).

TABLEAU VIII

Effets isotopiques $\propto$ (*) dans le dioxanne aqueux.

Tosylate	T° C	Solvant	$\frac{k^H}{k^D}$
 cis (A)	70	"25 H ₂ O"	1,20
	90	"25 H ₂ O"	1,27
	90	"20 H ₂ O"	1,20
 (H)	90	"20 H ₂ O"	1,10
 (K)	70	"20 H ₂ O"	1,15

(*) D'après le spectre de résonance magnétique nucléaire (voir partie expérimentale) les tosylates sont totalement deutériés en $\propto$.

3°) Assistance des substituants en β et accélération par compression stérique.

Lorsque nous avons trouvé une constante de vitesse de solvolysse k_ϕ nettement supérieure à k_{SN_1} , l'étude des effets isotopiques montre que les substituants¹ en β assistent l'ionisation. Toutefois, la valeur du rapport k_ϕ / k_{SN_1} peut traduire aussi une accélération par compression stérique.

Nous examinerons d'abord le cas du tosylate de phényl-2 cyclohexyle cis. L'accélération par compression stérique est observée par GOERING et REEVES (39) au cours de l'acétolyse des tosylates de tertibutyl-2 cyclohexyle cis et trans dont les vitesses sont respectivement 242 et 115 fois plus élevées que celles du tosylate de cyclohexyle. Ce phénomène n'apparaît pas pour le tosylate de phényl-2 cyclohexyle trans ; dans ces conditions il paraît difficile de l'envisager pour son diastéréoisomère cis bien que le rapport $k_\phi / k_{SN_1} = 21$ (à 70°C) traduise une accélération beaucoup plus grande que dans les cas où l'assistance de l'hydrogène a été mise en évidence. Par exemple, les effets isotopiques des tosylates de tertibutyl-4 cyclohexyle cis (48) et de méthyl-3 butyle-2 (44) dans l'éthanol aqueux et l'acide acétique sont voisins de celui que nous trouvons pour le tosylate de phényl-2 cyclohexyle cis, mais leur vitesse d'acétolyse n'est supérieure que d'un facteur 2,62 (54) et 3,2 (24, 55 (*)) à celle de leurs homologues non substitués respectifs (tosylates de cyclohexyle et de butyle-2).

Pour les tosylates de phényl-3 butyle-2 thréo et érythro et de méthyl-3 phényl-3 butyle-2, le rapport k_ϕ / k_{SN_1} est

(*) WINSTEIN (44) calcule d'après l'effet isotopique β du tosylate de méthyl-3 butyle-2 que l'assistance de l'hydrogène accélère la vitesse de solvolysse par un facteur six (dans l'acide acétique) mais ce calcul contient une donnée arbitraire qui ne nous paraît pas justifiée.

respectivement de 9 et 60 (dans le dioxanne "20 H₂O" à 70² C). Les effets isotopiques ont montré que la solvolysé est assistée. Nous verrons d'après les produits formés que la contribution de l'assistance du phényle serait de 54% pour le tosylate thréo et de 65% pour son diastéréoisomère étrythro ; tandis que la totalité des produits de la solvolysé du tosylate de méthyl-3 phényl-3 butyle-2 se forment sur le carbonium tertiaire résultant de la migration du phényle. Pour ce dernier composé BROWN (43) envisage l'accélération par assistance du phényle et compression stérique.

ETUDE DES PRODUITS FORMES AU COURS DE LA SOLVOLYSE

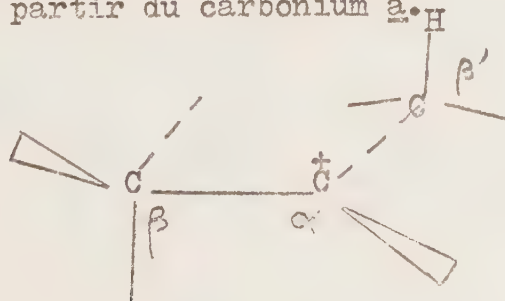
L'étude des produits formés est un moyen d'estimer quantitativement la contribution de chaque processus de solvolyse. La conformation des produits de substitution par rapport à celle du tosylate de départ peut également fournir des indications sur la stabilité des carboniums.

Nous n'avons effectué aucune étude sur les tosylates optiquement actifs. Ce travail se limite à rechercher sur les produits de réaction le réarrangement éventuel dû à la migration de l'hydrogène ou du phényle et les changements de conformation des alcools obtenus par rapport au tosylate de départ.

Nous rappelons ci-dessous la stéréochimie des produits de la solvolyse que l'on peut attendre selon les processus :

- Dans les réactions SN_2 , l'alcool se forme avec inversion de conformation. Si une élimination bimoléculaire accompagne la solvolyse, les carbures seront α, β -éthyléniques.

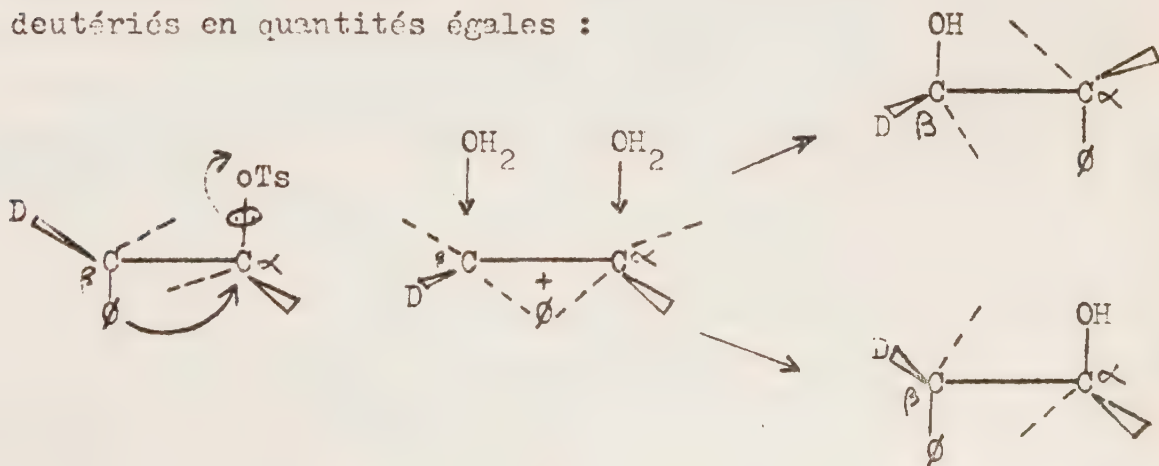
- Lorsque la solvolyse monomoléculaire n'est pas assistée par les substituants en β , les produits se forment à partir du carbonium α .



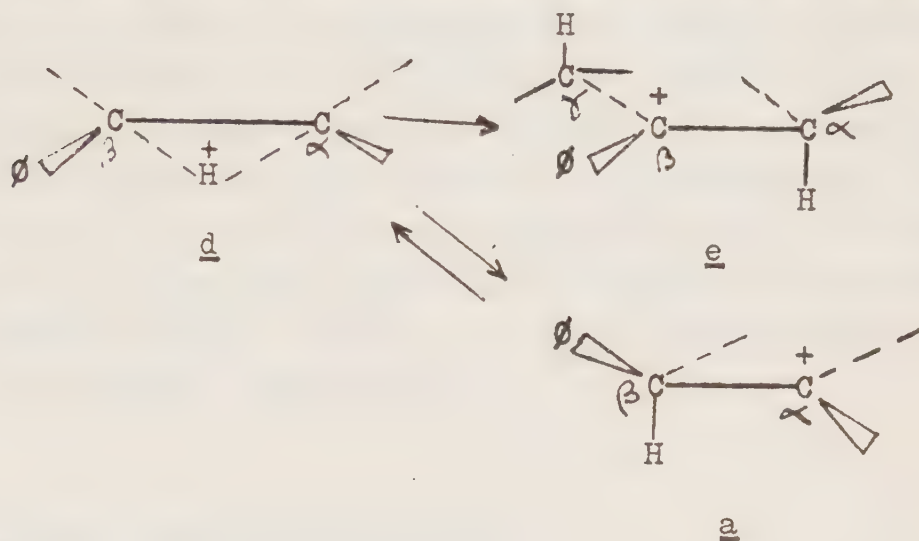
Plus le carbonium est stable, plus il y aura des chances pour que l'attaque du solvant ait lieu de part et d'autre du plan du carbonium (56). La prédominance d'alcool de conformation inversée peut résulter de l'attaque rapide du solvant avant que l'anion ne s'éloigne suffisamment du carbonium (paire d'ions) et que le carbone β n'ait pu tourner autour de la liaison $C\alpha-C\beta$.

La stéréochimie des produits d'élimination est également liée à la durée de vie du carbonium. Nous avons vu que cette élimination peut être orientée en cis dans le cas de paire d'ions (19). La formation de carbure non conjugué par le départ du proton sur le carbone β' est une indication pour que le carbonium, non réarrangé, a se forme dans la solvolysse.

- Si au cours de la solvolysse des tosylates phényl-2 cyclaniques trans (B) et (D) et des tosylates de phényl-3 butyle-2 thréo et érythro les alcools obtenus ont la conformation du tosylate de départ, cela constitue un argument pour que les produits se forment à partir d'un ion phénonium. Les tosylates β ou α deutériés correspondants doivent donner des alcools qui seront un mélange de produits α et β deutériés en quantités égales :

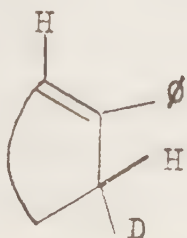


- Puisque la migration d'hydrogène peut conduire à la formation intermédiaire de d ou e , on peut obtenir parmi les produits de réaction l'alcool correspondant à l'attaque du solvant soit sur le carbone α , soit sur le carbone β .



CRAM (35) estime cependant que les produits de substitution se forment aussi sur l'intermédiaire ponté du type d dans la solvolysse des tosylates de cyclohexyl-3 butyle-2 thréo et érythro.

La formation du carbure conjugué correspondant à l'élimination d'un proton du carbone γ est une indication de l'existence du carbonium e (36). Cela ne peut s'observer à partir des tosylates phényl-2 cyclaniques que sur leurs homologues α ou β deutériés où le carbure ci-dessous peut être identifié :



Nous avons dosé par chromatographie en phase vapeur les produits formés au cours de la solvolysé dans le dioxanne " 20 H₂O" après le temps de chauffage suffisant pour que 99,9% du tosylate soit solvolysé. En outre, nous avons suivi cinétiquement la formation des carbures d'après leur absorption par spectrographie ultraviolette. Cette dernière étude a permis de contrôler la déshydratation éventuelle des alcools et l'isomérisation possible des carbures dans le milieu réactionnel. Le réarrangement des produits a été étudié à partir de tosylates deutériés. Pour cela les carbures ont été séparés des alcools et chaque fraction est analysée d'après le spectre de résonance magnétique nucléaire. Le pourcentage de deutérium sur les carbones α ou β est estimé à 5% près (voir partie expérimentale).

I- Tosylates phényl-2 cyclaniques.

Nous discuterons d'une part les produits formés à partir des tosylates de phényl-2 cyclopentyle et de phényl-2 cyclohexyle trans, d'autre part ceux résultant de la solvolysé de leurs diastéréoisomères cis. Dans les deux cas les produits ont été étudiés sur les tosylates deutériés et non deutériés.

1°) Solvolysé des tosylates phényl-2 cyclaniques trans.

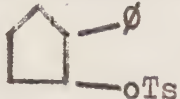
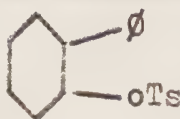
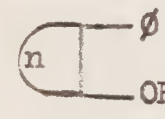
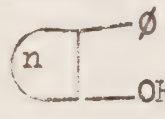
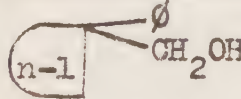
a) Tosylates non deutériés (B) et (D).

Les pourcentages des produits formés sont donnés dans le tableau IX.

Les deux tosylates donnent des quantités voisines en phényl-2 cyclanol. Dans cette fraction, l'alcool cis se forme dans la proportion de 90% pour le tosylate cyclopentanique et de 75% pour son homologue cyclohexanique. Ce résultat écarte en grande partie, que les produits prennent naissance à partir

TABLEAU IX

Pourcentages de produits formés au cours de la solvolysé des tosylates de phényl-2 cyclopentyle et phényl-2 cyclohexyle, trans, dans le dioxane "20 H₂O".

	 (B) $n=5$ (à 70°C)	 (D) $n=6$ (à 100°C)
	16	36
	60	30
 cis	20	16
 trans	2	5
		7
X (a)		6
Y (a)	2	

(a) Ces composés n'ont pas été identifiés. Sur la colonne employée en chromatographie en phase vapeur, X a un temps de rétention compris entre celui des deux carbures cyclohexaniques identifiés. Le temps de rétention Y est compris entre celui des phényl-2 cyclopentanolis cis et trans.

d'un ion phénonium. Les phényl-2 cyclanols se formeraient par attaque du solvant sur un carbonium du type a, probablement associé à l'anion sous forme d'une paire d'ions.

Des différences importantes apparaissent dans les proportions relatives de phényl-1 et phényl-2 cyclènes formés à partir des tosylates (B) et (D). Ce dernier donne des quantités assez proches en chacun des deux carbures, tandis que le tosylate de phényl-2 cyclopentyle conduit à quatre fois plus de phényl-1 cyclopentène que de carbure non conjugué. Il est probable que dans ce cas, la proportion de produits formés à partir de la paire d'ions soit plus grande que pour le tosylate cyclohexanique puisque la proportion d'alcool cis est plus élevée.

Nous n'avons pas observé la présence de phényl-1 cyclanol parmi les produits de réactions, mais cet alcool s'il se forme, se déshydrate dans le milieu réactionnel. En effet, dans le cas des tosylates phényl-2 cyclaniques cis, plus de 95% du phényl-1 cyclanol est déshydraté lorsque la solvolysse est réalisée à 99,9% (voir partie expérimentale). Or dans les mêmes conditions expérimentales, la solvolysse des tosylates de phényl-2 cyclopentyle et de phényl-2 cyclohexyle trans est respectivement 5 fois et 20 fois plus lente que celle de leurs diastéréoisomères cis tandis que la vitesse de déshydratation de l'alcool tertiaire serait la même. La formation éventuelle de carbure conjugué, sur le carbonium tertiaire sera discutée sur le phényl-1 cyclène isolé après la solvolysse des tosylates deutériés.

Le tosylate de phényl-2 cyclohexyle trans donne en outre 7% de (phényl-1 cyclopentyl) méthanol et 6% d'un carbure (X) non identifié qui, d'après l'étude cinétique de l'absorption, pourrait être du benzalcyclopentane (voir partie expérimentale). Les deux composés représenteraient

au plus 13% de produits de régression de cycle. Dans les réactions des dérivés trans de phényl-2 cyclohexyle, la régression de cycle représente respectivement : 21% pour la pyrolyse du sulfite de méthyle (19), 50 - 60% pour la déshydratation de l'alcool (19, 22) et 100% pour la désamination nitreuse de l'amine (57). ELIEL (19) estime que dans ce système, le pourcentage de produits de régression de cycle augmente lorsqu'on passe d'un intermédiaire paire d'ions (pyrolyse) à un carbonium solvaté (désamination). Ceci vient à l'appui de l'interprétation que nous avons donnée pour le mode de formation des alcools : il y aurait une forte proportion de paire d'ions dans la solvolysé du tosylate cyclohexanique (D), plus forte encore pour son homologue cyclopentanique puisque le pourcentage d'alcools de conformation inversée est plus accentué.

b) Tosylates deutériés.

1- Tosylate de phényl-2 cyclohexyle d-2 trans.

La composition du mélange de produits formés est donnée dans le tableau X.

Par rapport aux résultats trouvés pour le tosylate non deutérié, on observe une légère diminution (4%) de la proportion de carbure conjugué et de phényl-2 cyclohexanol cis en faveur du phényl-2 cyclohexène.

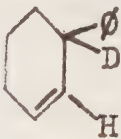
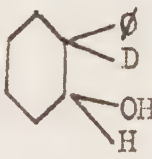
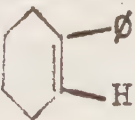
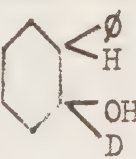
Dans la limite de la précision de ces détermination ($\pm 5\%$) et de la pureté isotopique de l'alcool utilisé pour préparer le tosylate (95% de deutérium en β), le réarrangement ne s'observe que sur l'alcool cis (14% des produits). Cela représente au plus 2% de produits réarrangés. Nous pouvons donc écarter définitivement l'ion phénonium comme intermédiaire des produits de substitution puisque dans ce cas, le seul produit réarrangé serait le phényl-2 cyclohexanol

trans. La faible augmentation du pourcentage de deutérium en α pour l'alcool cis est compatible avec un réarrangement du carbonium selon deux directions : l'une conduisant aux produits de régression de cycle, l'autre moins importante, impliquerait une migration du phényle pour donner les produits réarrangés.

Etant donnée la précision que l'on peut attendre des dosages par spectrographie de résonance magnétique nucléaire, nous ne pouvons pas affirmer l'absence complète de phényl-1 cyclohexène d-6 qui se formerait par déshydratation du phényl-1 cyclohexanol.

TABLÉAU X

Pourcentages de produits formés au cours de la solvolysé du tosylate de phényl-2 cyclohexyle d-2 trans dans le dioxanne "20 H₂O" à 100°C.

Carbures	%	alcools	%
	42	 cis  trans	12,6 5,7
	26	 cis  trans	1,4 0,3
X (*)	4		8

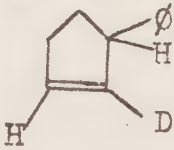
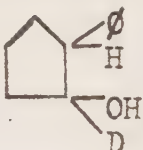
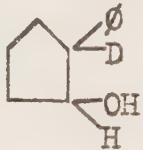
(*) Ce composé se forme en trop faible quantité pour être identifié d'après le spectre de résonance magnétique nucléaire.

2- Tosylate de phényl-2 cyclopentyle d-1 trans.

Les proportions de produits formés sont données dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU XI

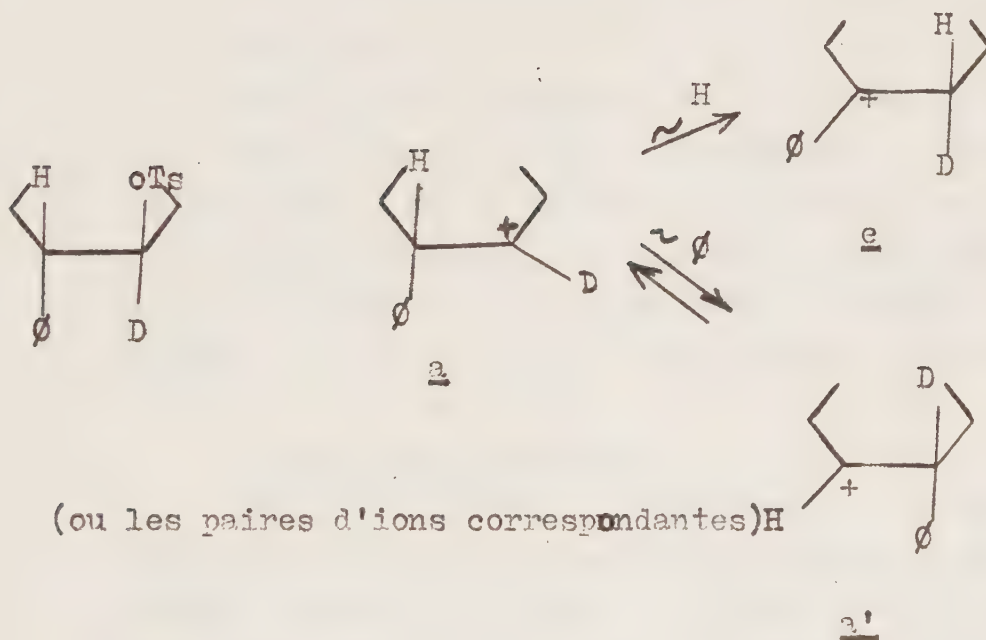
Pourcentages de produits formés au cours de la solvolysé du tosylate de phényl-2 cyclopentyle d-1 trans dans le dioxanne "20 H₂O".

Carbures	%	Alcools	%
	24	 cis	10
	28	 cis	2
	28	Y (*)	3

(*) Composé non identifié (voir produits non deutériés).

Le réarrangement des produits peut être interprété, comme nous l'avons vu dans le cas précédent, sans faire intervenir l'assistance du phényle. En effet, puisque l'alcool cis est un mélange de produit α et β deutérié, il faut envisager les carboniums $\underline{a}$ et $\underline{a'}$ (ou les paires d'ions correspondantes) comme intermédiaires des alcools.

Le phényl-1 cyclopentène non deutérié peut se former à partir de a' ou du carbonium tertiaire. L'intermédiaire a' donnerait au plus 5% de carbure non conjugué (limite de l'erreur sur les déterminations), soit cinq fois moins que a ; il donnerait également moins de cinq fois (effet isotopique) la quantité de carbure conjugué formé à partir de a, c'est-à-dire moins de 5%. On peut donc envisager que le phényl-1 cyclopentène se forme aussi sur le carbonium tertiaire e après migration d'hydrogène. Les intermédiaires des produits de la solvolysse se formeraient selon le schéma ci-dessous :



Ce schéma est conforme à l'effet isotopique α observé et à la valeur du rapport $k_{\phi}/k_{\text{SN}_1} = 2,2$ qui reste faible.

2°) Tosylates phényl-2 cyclaniques cis.

Nous avons observé par l'étude cinétique de l'absorption en spectrographie ultraviolette que pour un même temps de réaction, le rapport entre la densité optique et la concentration d'acide libéré reste constant dans les premiers 70% de la solvolyse puis augmente progressivement jusqu'au temps nécessaire pour que 99,9% des tosylates (A) et (C) soient solvolysés.. Cela est dû à la déshydratation du phényl-1 cyclanol formé dans le milieu réactionnel (voir partie expérimentale).

a) Tosylates non deutériés.

Les pourcentages de produits formés sont résumés dans le tableau XII.

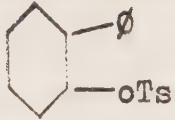
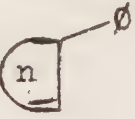
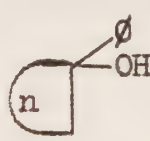
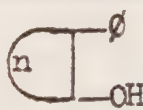
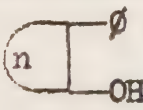
Nous voyons apparaître pour les deux tosylates une forte proportion de carbure conjugué et de phényl-1 cyclanol (plus de 90%) qui traduisent l'élimination de l'hydrogène en β ou sa migration pour donner les intermédiaires du type d (ponté) ou e (carbonium tertiaire). Ceci est discuté avec les produits formés sur les tosylates deutériés.

b) Tosylates deutériés.

Comme le montrent les résultats du tableau XIII, les tosylates donnent des proportions légèrement plus élevées en phényl-2 cyclène et phényl-2 cyclanol que leurs homologues non deutériés. Pour les tosylates β deutériés, ceci peut être dû à la compétition entre le processus SN_1 et l'assistance puisque ce processus est plus lent que pour le composé hydrogéné.

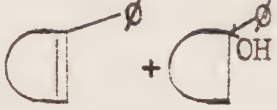
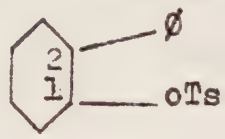
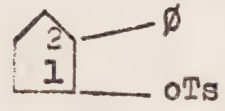
TABEAU XII

pourcentages de produits formés au cours de la solvolysé des tosylates de phényl-2 cyclopentyle et phényl-2 cyclohexyle, cis dans le dioxanne 20 H₂O".

	 (A) n=5 (à 70° C)	 (C) n=6 (à 100° C)
	3	3
	60	70
	34	25
	1	0,5
	3	1
cis		
trans		

TABIEAU XIII

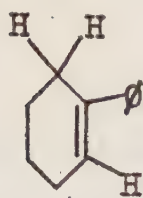
Pourcentages de carbures et d'alcools formés au cours de la solvolysse des tosylates phényl-2 cyclaniques cis, deutériés et non deutériés.

				
	non deutérié	95	3	~ 2
cis	d-2	92	4	4
	non deutérié	94	3	3
	d-2	89	6	5
	d-1	91	5	4
cis				

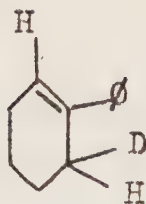
Les carbures ont été séparés des alcools par chromatographie sur colonne de silice après la solvolysse totale. Dans ces conditions, le pourcentage de phényl-1 cyclène formé correspond à ce qui s'est formé dans la solvolysse, mais aussi à la déshydratation de l'alcool tertiaire. La position du deutérium est déterminée sur le carbure conjugué

1- Tosylate de phényl-2 cyclohexyle d-2 cis.

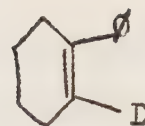
Le phényl-2 cyclohexène se compose de :



50%

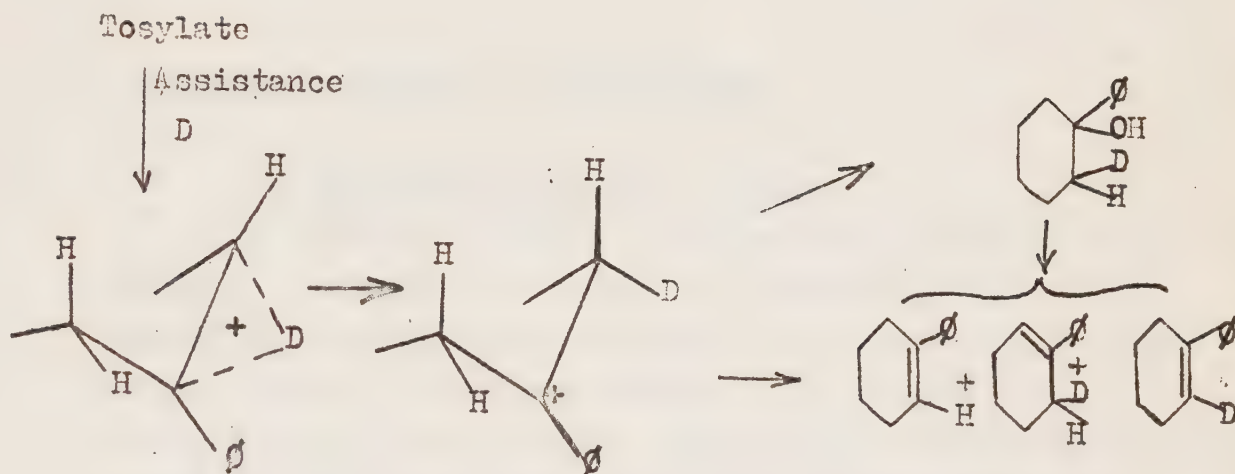


20%



30%

La présence de ces trois carbures peut s'expliquer par le schéma suivant :



(ou les paires d'ions correspondantes)

2- Tosylates de phényl-2 cyclopentyle d-1 et d-2 cis.

Le phényl-1 cyclopentène se compose de :

tosylate d-1 cis	25	30	45
tosylate d-2 cis	60	20	20

La formation de ces trois carbures peut s'expliquer comme précédemment pour le tosylate cyclohexanique. La différence observée entre les tosylates d-1 et d-2 peut être due à un certain degré de stéréospécificité dans l'élimination, les deux hydrogènes en β du carbonium n'étant pas équivalents.

II- Tosylates phényl-2 aliphatiques.

1°) Tosylate de phényl-2 éthyle.

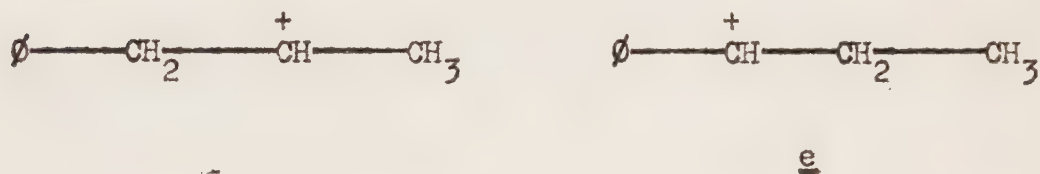
La solvolysé dans le dioxanne "20 H₂O" à 100°C ne donne que le phényl-2 éthanol. Le pourcentage de produit réarrangé au cours de la solvolysé du tosylate de phényl-2 éthyle marqué (¹⁴C-1 et deutérium en α ou β) a été étudié par plusieurs auteurs (30, 31, 32, 58) dans différents solvants. WINSTEIN (58) se base sur ces résultats pour déterminer la contribution de l'assistance du phényle dans la solvolysé de ce tosylate qui serait en particulier de 2% dans le dioxanne "40 H₂O". Nous pensons que cette contribution serait plus faible dans le dioxanne "20 H₂O". En effet, nous verrons d'après l'influence de chlorure de sodium sur la vitesse de solvolysé du tosylate de phényl-2 éthyle dans le dioxanne "50 H₂O" et "20 H₂O" que le caractère bimoléculaire est plus accentué dans le solvant le moins aqueux ce qui doit réduire l'assistance éventuelle du phényle à l'ionisation.

2°) Tosylate de phényl-1 propyle-2.

Les produits de la solvolysé dans le dioxanne "20 H₂O" à 100°C se répartissent comme suit :

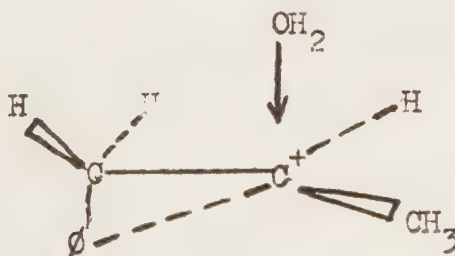
phényl-1 propanol-2	76%
phényl-1 propanol-1	4%
phényl-3 propène	3,5%
phényl-1 propène	cis 5,5%
	trans 11%

Ces produits peuvent prendre naissance à partir des carbonium a et e :



Le carbonium e peut provenir du réarrangement du carbonium a ou de la migration d'hydrogène dans l'étape lente de la réaction. Cette contribution pourrait expliquer l'accélération observée au cours de la solvolysé ($k_\phi/k_{\text{SN}_1} = 3$)

Bien qu'aucun produit formé ne traduise la migration du phényle, on peut envisager, à côté du processus SN_1 , l'assistance du phényle. Une partie du phényl-1 propanol-2 se formerait sur l'intermédiaire ponté c,



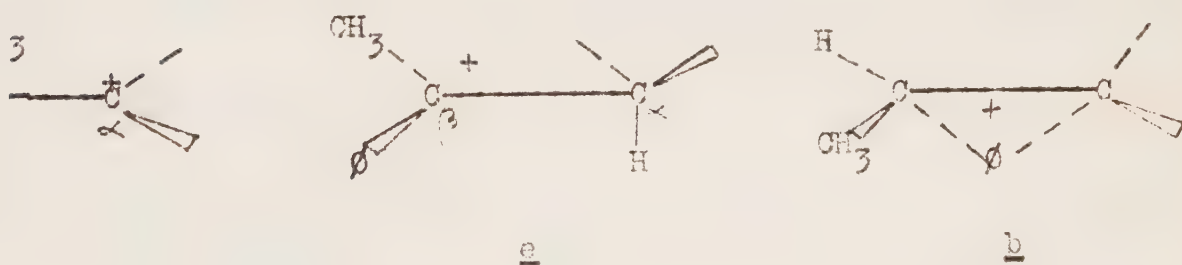
qui a été envisagé dans la formolyse du tosylate de phényl-1 propyle-2 actif (25, 33) et qui n'implique pas la migration du phényle.

3°) Tosylates de phényl-3 butyle-2 thréo et érythro.

Les résultats sont résumés dans le tableau XIV.

Nous avons observé que le phényl-2 butanol-2 chauffé dans les conditions nécessaires pour que 99,9% du tosylate thréo soit solvolysé, (voir partie expérimentale) se déshydrate partiellement pour donner du phényl-2 butène et les phényl-2 butène-2 cis et trans dans les proportions 7/25/1. Cet alcool se forme au cours de la solvolysé des tosylates thréo et érythro, les chiffres du tableau XIV tiennent compte de sa déshydratation.

Comme dans l'acétolyse de ces tosylates, les produits formés peuvent impliquer trois intermédiaires distincts : les carboniums a et e et le phénonium symétrique b (20, 26, 33, 36)



Nous allons discuter la contribution de chaque intermédiaire :

a) Produits réarrangés par migration d'hydrogène.

Le phényl-2 butène et le phényl-2 butanol-2 peuvent se former sur le carbonium e ainsi qu'une partie des phényl-2 butène-2 cis et trans. Nous avons déterminé cette fraction selon le schéma proposé par GRAM pour l'acétolyse (36). Cette méthode suppose que le carbonium e donne le même mélange de carbures conjugués que la déshydratation de

TABIEAU XIV

Pourcentages de produits formés au cours de la solvolysé des tosylates de phényl-3 butyle-2 thréo et érythro dans le dioxanne "20 H₂O" à 100°C.

	Tosylate thréo	tosylate érythro
$\begin{array}{c} \phi - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4	3
$\begin{array}{c} \phi - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	2	1
$\begin{array}{c} \phi - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ cis trans	6	11
	22	3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \phi - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	9	7
$\begin{array}{c} \phi - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$ thréo érythro	54	10
	3	65

TABLEAU XV

Pourcentages de produits susceptibles de se former sur le carbonium tertiaire e au cours de la solvolysé des tosylates de phényl-3 butyle-2 thréod et érythro dans le dioxanne "20 H₂O" à 100^o C.

	Tosylate thréo	Tosylate érythro
$\begin{array}{c} \text{Ø} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \end{array}$	2	1
$\begin{array}{c} \text{Ø} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \text{cis} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6	3
$\begin{array}{c} \text{Ø} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \text{trans} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	< 0,3%	< 0,2%
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Ø} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	9	7
Pourcentage total	17	11

l'alcool tertiaire dans les conditions de la solvolysé. Le phényl-2 butène-1 formé ne peut provenir que du carbonium e. Du pourcentage trouvé en ce carbure nous déduisons donc le pourcentage de phényl-2 butène-2 cis et trans. Les chiffres obtenus par cette méthode sont donnés dans le tableau XV. Cet intermédiaire conduirait respectivement à 17% et 11% des produits pour les tosylates thréo et érythro. Conformément à l'effet isotopique (β) du tosylate thréo, le carbonium e pourrait résulter de la migration d'hydrogène dans l'étape lente de la solvolysé.

Nous remarquons également que la proportion de phényl-2 butène-2 trans formé par ce processus est négligeable. Par contre la totalité du phényl-2 butène-2 cis formé dans la solvolysé du tosylate thréo et les 3/11 dans le cas du tosylate érythro prendraient naissance sur l'intermédiaire e. Ce résultat permettra de discuter par la suite l'élimination sur le carbonium secondaire.

b) Produits réarrangés par migration du phényle.

Les alcools secondaires formés à partir des tosylates thréo et érythro ont dans une proportion voisine de 90% la conformation du composé de départ. La solvolysé du tosylate de phényl-3 butyle-2 d-2 thréo donne l'alcool thréo deutérié en α et β dans le rapport 50/50 (*). Ce produit est donc réarrangé par la migration de 50% du phényle.

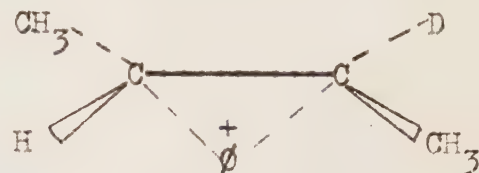
Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par CRAM (20, 26) dans l'acétolysé et la formolysé des tosylates correspondants optiquement actifs. Selon l'interprétation donnée par cet auteur, les produits de même conformation que

(*) La détermination est faite à $\pm 5\%$, d'après le spectre de résonance magnétique nucléaire de la fraction alcool.

le tosylate initial, se forment sur l'ion phénonium symétrique b par attaque du solvant du côté opposé au phényle :



b thréo



b érythro

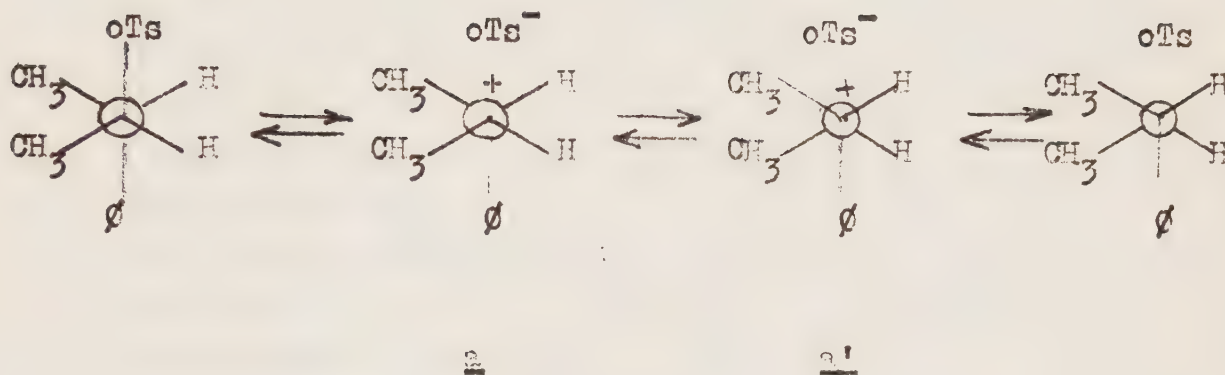
Un tel intermédiaire implique l'assistance du phényle (33).

BROWN (34) estime que l'accélération de la vitesse de solvolysé n'est pas suffisante pour que l'état de transition conduise à l'ion phénonium comme intermédiaire stable et propose un équilibre rapide entre le carbonium a et le carbonium a' réarrangé par migration du phényle (ou les paires d'ions correspondantes), qui n'implique pas l'assistance du phényle. Pour l'acétolysé du tosylate de phényl-3 butyle-2 thréo cet auteur considère que :

- La conformation la plus stable pour la paire d'ions est celle où le phényle et l'anion sont en trans et la rotation autour de la liaison C_2-C_3 n'est pas importante (réduite par l'équilibre rapide des paires d'ions) par rapport aux autres processus d'évolution du carbonium.

- Chacune des trois conformations possibles du tosylate conduit à la paire d'ions par un état de transition où les groupements phényle et tosylo solvaté, sont orientés, de préférence, en trans.

Ce qui conduit au schéma suivant :



Ce processus donne les mêmes produits de substitution que l'ion phénonium. La formation des carbures et du produit érythro, est envisagé comme suit :

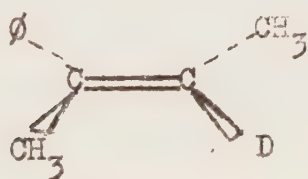
- Attaque du solvant du côté du phényle au voisinage duquel la concentration est plus faible que du côté de l'anion, ce qui explique la faible quantité de produit érythro.

- Formation des carbures par un processus E_2 impliquant le solvant dans l'élimination sur la forme covalente ou la paire d'ions ; ou encore le réarrangement de la paire d'ions par migration d'hydrogène en un intermédiaire tertiaire suivi d'élimination.

Ainsi tous les intermédiaires des produits figurent dans ce schéma. Nos résultats indiquent que la formation des carbures n'est pas conforme aux conclusions de BROWN.

En effet, si les conformations proposées sont les plus stables et si la rotation est réduite par l'équilibre des paires d'ions, le processus E_2 conduirait dans le cas du tosylate thréo à la formation prépondérante de phényl-2 butène-2 cis par élimination du proton sur les carbones C_α ou C_β . Les tableaux XIV et XV montrent d'une part, que le carbure trans est le produit d'élimination prépondérant, d'autre part, que le carbure cis ne semble se former que sur l'intermédiaire tertiaire. Ce dernier point écarte en particulier l'élimination E_2 sur la forme covalente (pas de carbure cis selon ce processus). Dans ces conditions l'effet isotopique observé est bien dû à l'assistance de l'hydrogène et il n'est pas nécessaire d'envisager le réarrangement de la paire d'ions par migration d'hydrogène pour donner l'intermédiaire tertiaire e.

D'après le tableau XV moins de 2% du phényl-2 butène-2 trans obtenu prendrait naissance à partir de l'intermédiaire tertiaire ; ce carbure se forme donc presque exclusivement sur la paire d'ions. Dans la solvolysé du tosylate de phényl-3 butyle-2 d-2 thréo, on devrait s'attendre, selon le schéma précédent, à obtenir le phényl-2 butène-2 trans composé du mélange :



50%

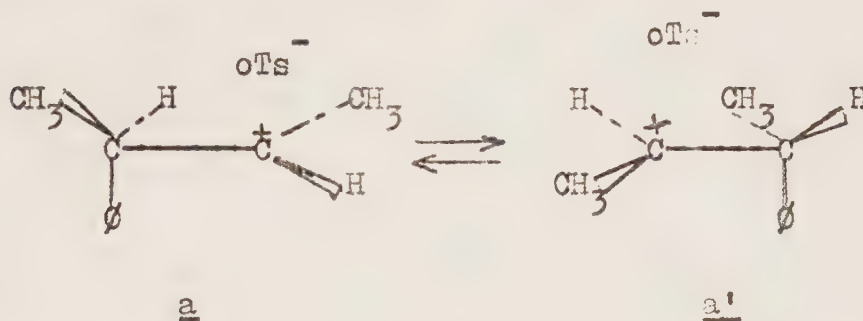


50%

Nous trouvons au contraire, que ce carbure se compose d'au moins 90% de phényl-2 butène-2 d-3.

L'équilibre rapide des paires d'ions dans le cas du tosylate érythro, si le phényle et l'anion restent en trans,

aurait conduit à la formation prépondérante de phényl-2 butène-2 trans.

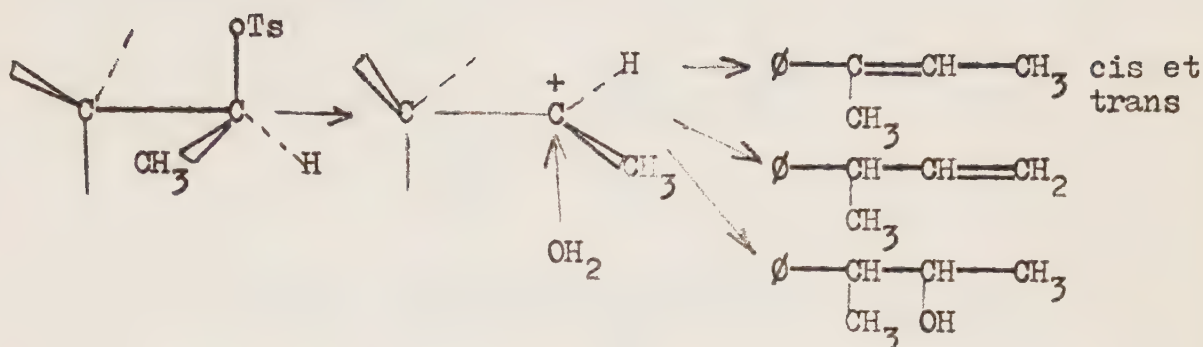


Compte tenu de la fraction de carbure cis qui se forme par l'intermédiaire tertiaire e, les résultats des tableaux XIV et XV montrent que le phényl-2 butène-2 cis reste néanmoins le carbure prédominant susceptible de se former sur les paires d'ions, du type a.

c) Produits formés sur le carbonium secondaire a.

Puisque le schéma de BROWN n'explique pas la formation des carbures et que d'autre part, CRAM (36) a montré par des mesures de pouvoir rotatoire que les phényl-3 butène ne se forme pas sur l'ion phénonium (*), il faut envisager que les carbures qui ne prennent pas naissance sur le carbonium tertiaire e, se forment sur le carbonium secondaire (ou la paire d'ions correspondante). Sur cet intermédiaire se formerait aussi l'alcool de conformation inverse de celle du tosylate de départ :

(*) Cet auteur (36) exclut également la formation de phényl-2 butène-2 cis et trans par élimination sur les intermédiaires pontés à cause de la position de l'hydrogène par rapport au pont.

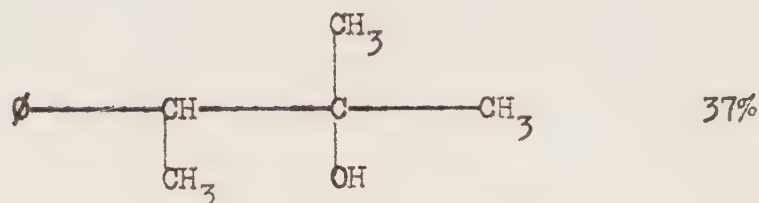
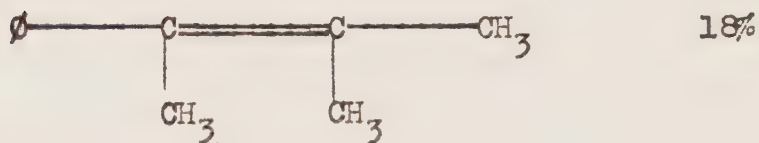
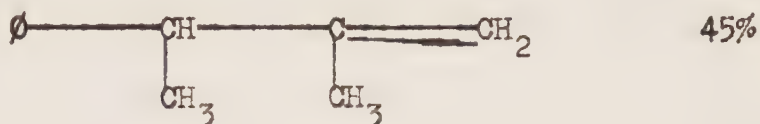


La contribution de chaque intermédiaire peut donner une idée de l'importance de chaque processus de solvolysé des tosylates de phényl-3 butyle-2 thréo et érythro :

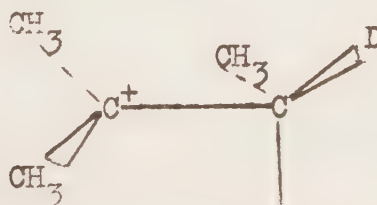
	Thréo	Erythro
carbonium secondaire <u>a</u> (SN ₁)	29	24
ion phénonium (assistance du phényle)	54	65
carbonium tertiaire <u>e</u> (assistance de l'hydrogène)	17	11

4^e) Tosylate de méthyl-3 phényl-3 butyle-2.

La solvolysé dans le dioxanne "20 H₂O" à 70^e C donne les résultats suivants :



Nous avons contrôlé que le méthyl-2 phényl-3 butanol-2 ne se déshydrate pas dans les conditions de la solvolysé et que le carbure conjugué ne provient pas de la déshydratation du méthyl-3 phényl-2 butanol-2 éventuellement formé par migration du méthyle ou d'un équilibre entre ces deux alcools (59). On doit également écarter la formation du méthyl-2 phényl-3 butanol-2 par hydratation du carbure conjugué. En effet, d'après les spectres de résonance magnétique nucléaire des fractions carbure et alcool obtenus par solvolysé du tosylate deutérié en α , ces produits se forment sur le carbonium tertiaire suivant :



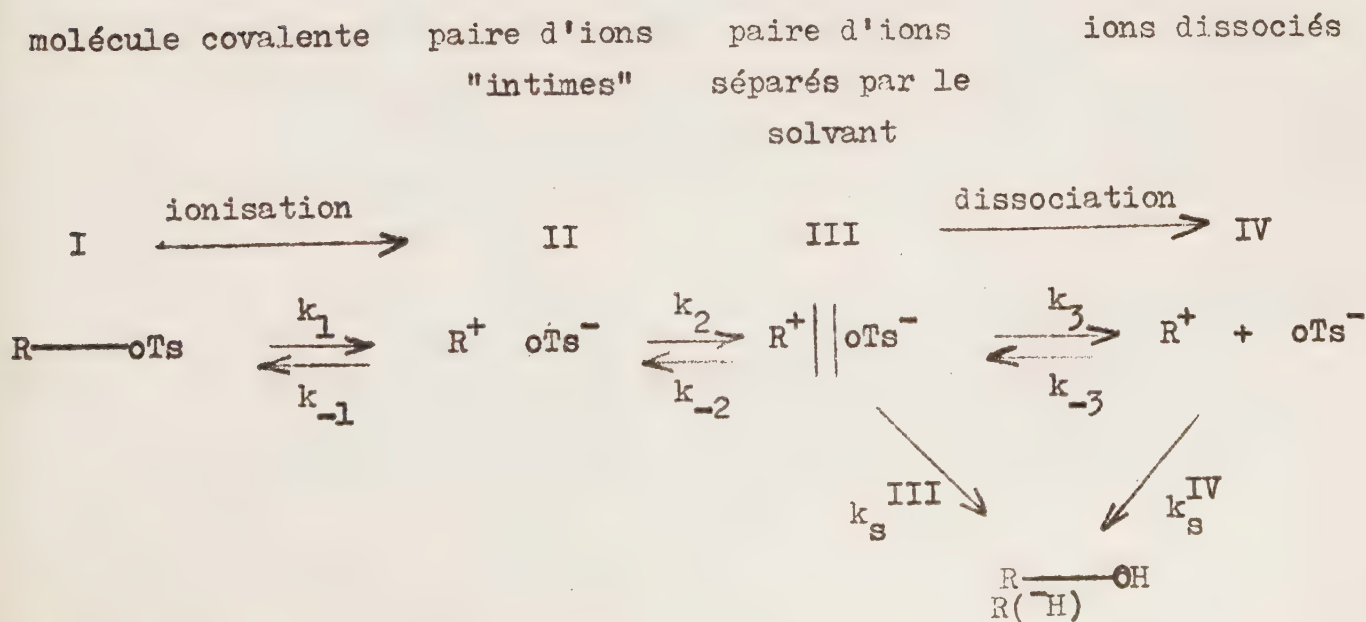
L'effet isotopique observé sur le tosylate α deutérié, indiquerait que ce carbonium ne résulte pas du réarrangement du carbonium secondaire par migration du phényle après l'ionisation, mais de l'assistance du phényle dans l'état de transition.

Dans les réactions de déshydratation d'alcools, en présence d'acide perchlorique, qui impliquent le même carbonium tertiaire (59, 60), la formation du triméthyl-1,2,2 styrène est largement prédominante. Nous trouvons, au contraire, beaucoup plus de méthyl-2 phényl-3 butène dans la solvolysé du tosylate. On peut penser que l'isomérisation des carbures est importante dans les réactions de déshydratation à cause du temps de chauffage plus long et de la concentration en acide beaucoup plus élevée que dans la solvolysé.

EFFET DE MASSE DES IONS COMMUNS ET REACTIONS D'ECHANGE

L'existence d'un intermédiaire, constitué par une paire d'ions carbonium-anion, entre la molécule covalente et l'ion carbonium libre a été mise en évidence par un certain nombre d'auteurs (61, 62, 63, 64).

Une façon commode d'étudier les différentes étapes du processus d'ionisation (formation de la paire d'ions), suivi de la dissociation, consiste à étudier les effets de masse d'ions communs (diminution de la vitesse de solvolyse par addition d'ions communs) et les réactions d'échange (fixation d'autres anions que l'anion libéré sur la paire d'ions ou le carbonium). En effet, WINSTEIN (61) propose le schéma suivant pour les solvolyses conduisant à un ion carbonium :



Ce schéma implique :

a) Différentes possibilités de combinaisons pour l'effet de masse d'ions communs et les réactions d'échange, selon les vitesses relatives des différentes étapes et la stabilité relative des intermédiaires III et IV :

Retour depuis	Combinaisons possibles	
	Effet de masse d'ions communs	Echange
paire d'ions	non	non
	non	oui
ions dissociés	oui	oui
	non	oui

La présence simultanée de l'effet de masse d'ions communs et de l'échange permet de conclure à l'existence et à la stabilité du carbonium dissocié. L'effet de masse d'ions communs résulte de l'attaque de ces ions sur le carbonium dissocié. Cet effet ne peut pas être observé dans les cas suivants :

- Si $k_s^{IV} \gg k_{-3}$ (OTs^-) (pas de retour depuis IV).
- Si le carbonium dissocié est réarrangé en un ion dont le retour à une molécule covalente correspond à un tosylate beaucoup plus réactif que le tosylate de départ.

b) Des conséquences stéréochimiques :

La proportion de produits de conformation inverse de celle du tosylate de départ sera plus élevée si ces produits se forment à partir de la paire d'ions que s'ils prennent naissance sur le carbonium dissocié.

Ces conclusions montrent l'intérêt de l'étude des effets de masse d'ions et des réactions d'échange.

I- Effets de masse d'ions communs dans le dioxanne aqueux :

Pour réaliser une étude de l'effet de masse d'ions communs, certains auteurs (65) comparent la constante de vitesse de solvolysé en présence du sel de sodium de l'ion commun à celle mesurée en présence de perchlorate de sodium pour compenser l'effet de force ionique qui existe dans la première mesure.

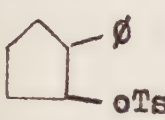
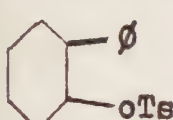
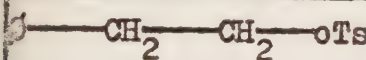
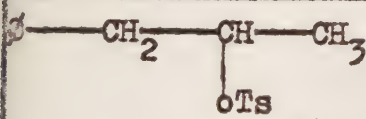
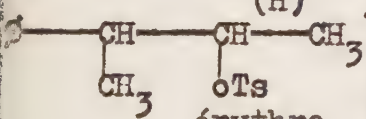
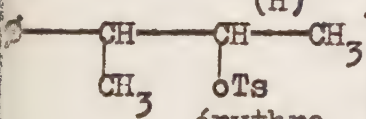
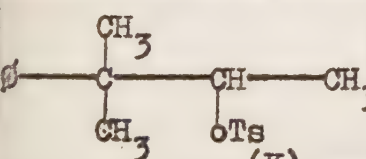
Les résultats que nous obtenons par cette technique sont résumés dans le tableau XVI. Les constantes de vitesse mesurées en présence de tosylate et de perchlorate de sodium et sans sel sont désignées respectivement par k_{TsoNa} , $k_{\text{ClO}_4\text{Na}}$ et k_1 .

Dans tous les cas, $k_{\text{ClO}_4\text{Na}}$ est supérieure à k_{TsoNa} . Il nous semble cependant, qu'il faille être prudent dans nos conclusions à cause des faits suivants :

- Les effets de sel peuvent quelquefois être spécifiques. GRUNWALD (66), en particulier observe dans le dioxanne à 50% d'eau (en poids), que les vitesses de solvolysé du tosylate de méthyl-2 phényl-2 propyle et de racémisation du tosylate de phényl-3 butyle-2 thréo dépendent de la nature du sel dissous. Les mêmes observations ont été faites par

TABLEAU XVI

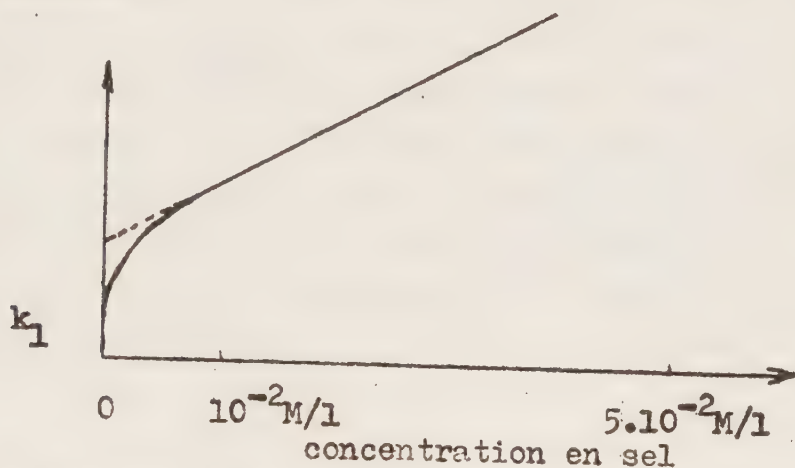
Vitesses relatives en présence de perchlorate et de p-toluène sulfonate de sodium dans le dioxanne aqueux (*).

Tosylate	dioxanne "20 H ₂ O"			dioxanne "50 H ₂ O"		
	T °C	$\frac{k_{\text{ClO}_4\text{Na}}}{k_1}$	$\frac{k_{\text{TsoNa}}}{k_{\text{ClO}_4\text{Na}}}$	T °C	$\frac{k_{\text{ClO}_4\text{Na}}}{k_1}$	$\frac{k_{\text{TsoNa}}}{k_{\text{ClO}_4\text{Na}}}$
 cis (A)	70	1,31	0,78	40	1,11	0,91
	70	1,21				
	90	1,25	0,71	40		0,85
 cis (C)	100	1,13	0,86			
	100	1,44	0,82			
 (F)	100	1,07	0,92	70	1,02	0,91
 (G)	70	1,31	0,73	70	1,02	0,93
	100	1,19	0,75			
 (H)	100	1,51	0,68	70	1,05	0,79
 érythro (J)	70	1,22	0,75	40	1,07	0,89
	100	1,53		70	1,02	0,91
 (K)	70	1,40	0,70	40	1,10	0,82

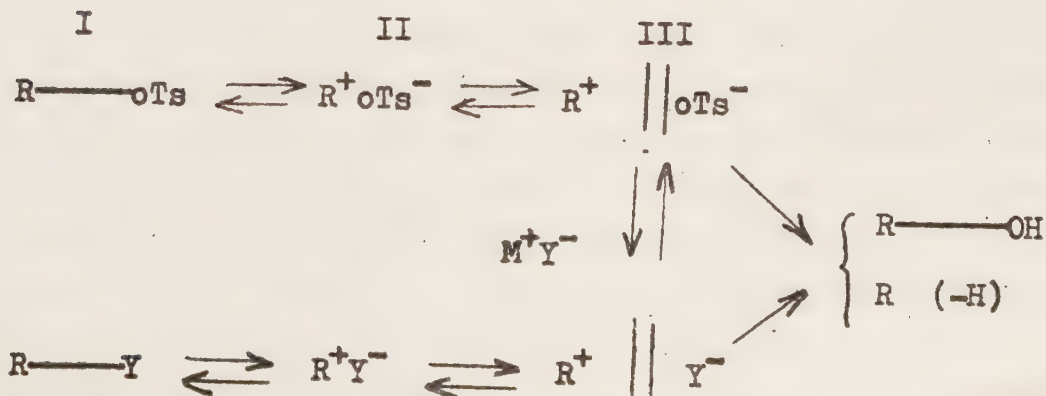
(*) Les concentrations initiales sont de 0,10 mole/litre en sel, et de 0,01 mole/litre en tosylate (excepté pour (D) : 0,005 mole/litre).

BERCHET (64) au cours de la solvolysse du chlorure de phényl-1-éthyle dans le dioxanne "10 H₂O".

- L'influence des sels dissous à la concentration supérieure à 10⁻² mole/litre sur la vitesse de solvolysse, peut-être la somme de l'effet dû à la variation de la force ionique et de ce que WINSTEIN (62, 63, 67, 68, 69) appelle l'effet de sel spécial. Celui-ci correspond à une forte accélération de la vitesse de solvolysse lorsque la concentration en sel est inférieure à 10⁻² mole/litre. La variation de la constante de vitesse de solvolysse en fonction de la concentration en sel est représentée dans ce cas par le graphique ci-dessous :



Cet effet serait dû, selon WINSTEIN, à l'échange du sel MY avec la paire d'ions III :



L'effet de sel spécial est une conséquence de l'exis-

tence de paire d'ions et ces intermédiaires ont été mis en évidence au cours de la solvolysé de tosylates et d'halogénures dans le dioxanne à 50% d'eau en poids (66) et le dioxanne "20 H₂O" (70). Le phénomène d'effet de sel spécial a été observé, dans l'acide acétique (63) et plus récemment dans le dioxanne "10 H₂O" (64), avec le perchlorate et le bromure de lithium ; mais dans ces milieux, les ions tosylates ne donnent pas cet effet. Dès lors, la comparaison entre $k_{\text{ClO}_4\text{Na}}$ et k_{TsoNa} , peut ne plus être valable. Une intervention importante de cet effet spécial semble toutefois devoir être écartée dans le dioxanne "50 H₂O" car nous trouvons un rapport $k_{\text{ClO}_4\text{Na}}/k_1$ compris entre 1,02 et 1,11 pour une concentration en sel de 0,10 mole/litre. Il reste cependant la possibilité d'une spécificité de l'effet de sel qui nous empêche de conclure.

Même une constante de vitesse k_{TsoNa} inférieure à la constante sans sel ne traduit pas nécessairement l'effet de masse d'ions communs :

Nous avons eu connaissance des résultats obtenus par RAZAFINTSALANA (70) au cours de la solvolysé du chlorure de phényl-1 éthyle en présence de tosylate de lithium. Pour une concentration en sel de 0,08 mole/litre, cet auteur trouve une constante de vitesse de solvolysé, inférieure de 17% à la constante de vitesse sans sel dans le méthanol et supérieure à la constante de vitesse sans sel dans le dioxanne "20 H₂O" et le dioxanne "10 H₂O".

Pour le tosylate de méthyl-3 phényl-3 butyle-2 nous observons des constantes k_{TsoNa} inférieures aux constantes de vitesse sans sel, aussi bien dans le dioxanne "20 H₂O"

($k_{\text{TsoNa}}/k_1 = 0,9$). Or, comme le montre l'étude des produits formés dans la solvolysé (voir p. 63), le retour impliquerait non pas la formation du tosylate de départ, mais celle du tosylate de méthyl-2 phényl-3 butyle-2, tertiaire, donc plus réactif. Dans ce cas, l'effet de masse des ions communs ne doit pas avoir de répercussion sur la constante de vitesse de solvolysé.

L'examen des résultats obtenus ne permet donc pas de conclure à l'existence d'un effet de masse d'ions communs.

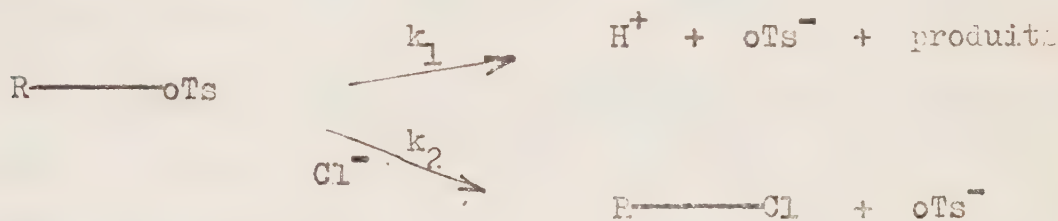
II- Réaction d'échange en présence de chlorure de sodium.

Les réactions d'échange sont difficiles à mettre en oeuvre car elles nécessitent l'emploi de molécules marquées. Nous avons préféré étudier la solvolysé en présence de chlorure de sodium. Les ions chlorures sont plus nucléophiles que l'eau et que les ions tosylates (71), ce qui facilite l'échange. Par ailleurs, ils conduisent à des composés moins réactifs, dans les réactions monomoléculaires, que les tosylates (72). Le rapport $(\text{Cl}^-)/(\text{H}^+)$ de la concentration d'acide libéré à la concentration d'ions chlorures fixés au cours de la solvolysé peut donc constituer un critère analogue à l'échange considéré au début de ce chapitre, s'il n'y a pas d'attaque bimoléculaire des ions chlorures sur le tosylate lui-même.

1°) Estimations de l'échange bimoléculaire.

Il peut être contrôlé en comparant la constante de vitesse de solvolysé sans sel k_1 à celle mesurée en présence de chlorure de sodium k_{ClNa} .

En effet, on montre (voir partie expérimentale) que si l'échange a lieu sur la molécule covalente,



et si la concentration en sel $(\text{ClNa})_0$ est très supérieure à la concentration initiale en tosylate, le rapport $(\text{Cl}^-)/(\text{H}^+)$ reste constant au cours de la solvolysé et la concentration en acide libéré (H^+) à l'instant t obéit à la loi du premier ordre :

$$\frac{1}{t} \cdot 2,303 \log \frac{(\text{H}^+)_{\infty}}{(\text{H}^+)_{\infty} - (\text{H}^+)} = k_{\text{ClNa}} \quad (1)$$

$$\text{avec } k_{\text{ClNa}} = k_1 + k_2 (\text{ClNa})_0 \quad (2)$$

k_1 étant la constante de vitesse du processus de solvolysé (libération d'acide), k_2 la constante de vitesse d'échange bimoléculaire.

a) Tosylate de phényl-2 éthyle.

Les résultats sont résumés dans le tableau XVII.

La constante k_{ClNa} a été mesurée pour trois concentrations initiales en chlorure de sodium. Nous remarquons que cette

TABEAU XVII

Vitesses de solvolysé et d'échange du tosylate de phényl-2 éthyle en présence de chlorure de sodium dans le dioxanne "20 H₂O" à 100°C.

Concentration initiale en chlorure de sodium en mole/litre	—	0,010	0,020	0,10
$\frac{(\text{Cl}^-)_{\text{fixé}}}{(\text{H}^+)_{\text{libéré}}}$	—	$0,82 \pm 0,06$	$2,1 \pm 0,4$	$8,4 \pm 0,7$
k_{ClNa} $10^{-3} \cdot \text{mn}^{-1}$	1,30	$2,4 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,5$	9 ± 2
(a) k_2 $10^{-1} \text{ M}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mn}^{-1}$		$1,1 \pm 0,2$	$1,25 \pm 0,25$	$0,77 \pm 0,2$
(b)		$1,2 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,2$

(a) k_2 calculée avec l'équation (2)

(b) k_2 mesurée en supposant que l'échange est bimoléculaire (voir partie expérimentale).

constante augmente fortement avec la concentration initiale en sel. La constante k_2 calculée d'après l'équation (2), en prenant comme valeur de k_1 la constante de vitesse de solvolysse sans sel, est du même ordre de grandeur pour les trois cas étudiés. L'écart observé lorsque la concentration initiale en chlorure de sodium est de 10^{-1} mole/litre peut s'expliquer par l'erreur sur k_{ClNa} à cause de la faible quantité d'acide libéré (90% du tosylate subit l'échange dans ce cas).

Ces valeurs de k_2 sont voisines de celles mesurées dans l'hypothèse d'un échange uniquement bimoléculaire. Nous pouvons donc conclure qu'il y a un échange bimoléculaire d'ions chlorures, sur le tosylate de phényl-2 éthyle dans le dioxanne "20 H₂O".

Le caractère bimoléculaire des processus de solvolysse et d'échange d'ions chlorures semble moins accentué dans le dioxanne "50 H₂O". Nous avons mesuré dans ce solvant les constantes k_1 et k_{ClNa} pour une concentration initiale en sel de 10^{-1} mole/litre, puis calculé la constante de vitesse k_2 d'échange bimoléculaire à l'aide de l'équation (2). Cela conduit au rapport :

$$k_2 (\text{ClNa})/k_1 = 1,4$$

Dans l'hypothèse d'un processus bimoléculaire pour la solvolysse et l'échange dans le dioxanne "50 H₂O", si l'influence du pouvoir ionisant est la même sur k_1 et k_2 , le rapport $k_2 (\text{ClNa})/k_1$ devrait être 2,5 fois plus faible que dans le dioxanne "20 H₂O", à cause de la concentration plus grande en eau. Nous le trouvons en fait 7 fois plus petit. Le pouvoir ionisant du dioxanne "50 H₂O" est supérieur à celui du dioxanne "20 H₂O" (73) et semble influencer plus fortement

k_1 que k_2 . Puisque l'accroissement de la vitesse de réaction avec le pouvoir ionisant du milieu est plus important dans les réactions SN_1 que dans les réactions SN_2 (74) cela indiquerait peut être une contribution du processus monomoléculaire dans le solvant le plus aqueux.

b) Tosylate de phényl-1 propyle-2.

Une étude cinétique de la libération d'acide et de la fixation d'ions chlorures a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats sont résumés dans le tableau XVIII.

La quantité d'ions chlorures fixés est trop faible et ne permet pas une détermination correcte de la constante de vitesse pour la fixation d'ions chlorures.

Nous voyons que lorsque la concentration en chlorure de sodium passe de 0,02 à 0,1 mole/litre, la constante de vitesse k_{ClNa} ne change pas dans la limite de la précision des mesures.

Si k_a et k_b sont respectivement les constantes de vitesse k_{ClNa} pour les concentrations 0,1 et 0,02 mole/litre en $ClNa$; en portant ces valeurs dans l'équation (2), nous obtenons :

$$k_1 + 0,1 k_2 = k_a$$

$$k_1 + 0,02 k_2 = k_b$$

ce qui donne, en négligeant l'effet de sel sur k_1 :

$$0,08 k_2 = k_a - k_b$$

Nous obtiendrons une limite supérieure à la valeur de

TABLÉAU XVIII

Vitesse de solvolysé du tosylate de phényl-1 propyle-2 en présence d chlorure de sodium dans le dioxanne "20 H₂O" à 100°C.

Concentration initiale en chlorure de sodium en mole/litre	0,020	0,10	0
$\frac{(Cl^-)_{fixé}}{(H^+)_{libéré}}$	$0,090 \pm 0,003$	$0,27 \pm 0,03$	
k_{ClNa} 10^{-3} mn^{-1}	$10,2 \pm 0,3$	$10 \pm 0,5$	$11,8 \pm 0,2$

k_2 en prenant, dans le domaine d'erreur calculé pour k_{ClNa} ,

$$k_a = k_{\text{ClNa}} + \epsilon ; k_b = k_{\text{ClNa}} - \epsilon$$

nous trouvons ainsi :

$$k_2 \leq 7,5 \cdot 10^{-3} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{l.} \cdot \text{mn}^{-1}$$

Pour $(\text{ClNa})_0 = 0,1$, cela donne :

$$k_2 (\text{ClNa})/k_1 \leq 7,5 \cdot 10^{-4} / 11,8 \cdot 10^{-3} = 0,063$$

Or, si l'échange est bimoléculaire,

$$k_2 (\text{ClNa})/k_1 = (\text{Cl}^-)/(\text{H}^+)$$

Expérimentalement nous trouvons :

$$(\text{Cl}^-)/(\text{H}^+) = 0,27$$

L'échange se produit donc de façon prépondérante après l'ionisation de la liaison $\text{C} \text{---} \text{OTs}$.

Pour les autres tosylates secondaires, l'échange bimoléculaire est plus faible. En effet, :

- La constante de vitesse d'échange k_2 des tosylates phényl-2 aliphatiques plus substitués en β , doit être inférieure à celle du tosylate de phényl-1 propyle-2. En utilisant la valeur de k_2 précédemment calculée, nous obtenons une limite supérieure du rapport $k_2 (\text{ClNa})/(k_1)$. D'après ce rapport, lorsque $(\text{ClNa})_0 = 0,1$ mole/litre, le

pourcentage d'acide libéré, en fin de réaction, devrait être supérieur à 96% pour les tosylates de phényl-3 butyle-2 thréo et érythro et supérieur à 99,8% pour le tosylate de méthyl-3 phényl-3 butyle-2.

- Nous avons cité (p. 24) les résultats de la littérature sur la vitesse d'échange bimoléculaire des ions iodures avec les halogénures d'alkyle dans l'acétone. Ces vitesses sont du même ordre de grandeur pour les halogénures d'isopropyle et de cyclopentyle. Si les réactivités des tosylates correspondants substitués en β par le phényle se rangent dans le même ordre dans le dioxanne "20 H₂O", d'après le rapport $k_2 \text{ (ClNa)}/k_1$, le pourcentage d'acide libéré en fin de réaction serait supérieur à 98% pour le tosylate de phényl-2 cyclopentyle trans et supérieur à 99,6% pour son diastéréoisomère cis. Ce type d'échange serait également très faible pour les tosylates de phényl-2 cyclohexyle cis et trans si l'on tient compte de la très faible réactivité des halogénures de cyclohexyle dans les échanges bimoléculaires comparée à celle des halogénures d'isopropyle (p.24).

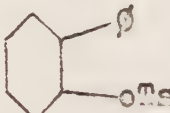
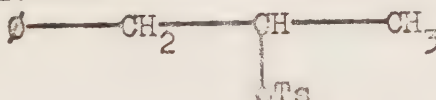
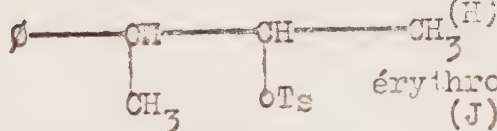
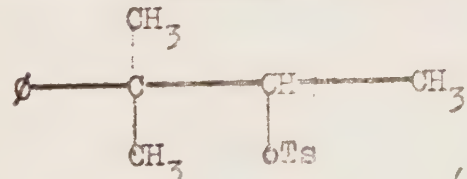
22) Echange d'ions chlorures sur les tosylates de phényl-3 butyle-2 thréo et érythro, méthyl-3 phényl-3 butyle-2 et les tosylates phényl-2 cyclaniques cis et trans.

Pour ces tosylates, nous avons déterminé la constante de vitesse de libération d'acide k_{ClNa} et la quantité d'acide libéré dans les conditions nécessaires pour que, 99% du tosylate soit solvolysé en l'absence de sel. Les résultats sont donnés dans le tableau XIX.

Les pourcentages d'acide libéré en fin de réaction indiquent dans tous les cas que la quantité d'ions chlorures fixés est largement supérieure à l'estimation que nous avons faite de l'échange bimoléculaire.

TABLEAU XIX

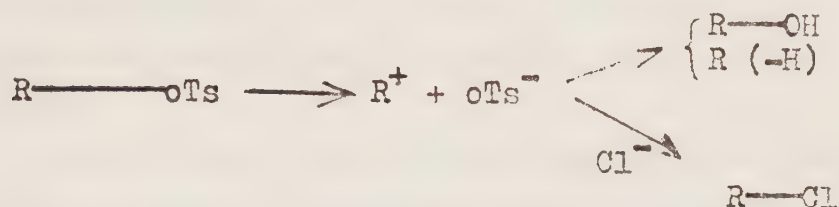
Constantes de vitesse de solvolysse en présence de chlorure de sodium à concentration 0,10 mole/litre et pourcentage d'acide libéré en fin de réaction dans le dioxanne "20 H₂O" (*).

Tosylate	T °C	k_{ClNa}/k_1 (***)	% d'acide libéré
 cis (A)	70	1,31	91
	70	1,19	86
 cis (C)	100	1,10	97
	100	1,30	80
 (G)	100	0,85	79
 thréo (H) érythro (J)	100	1,23	88
	100	1,08	85
 (K)	70	1,10	93

(*) Les concentrations initiales en tosylate sont de 0,005 mole/litre pour le tosylate (D) et de 0,01 mole/litre pour les autres composés.

(**) k_1 désigne la constante de vitesse de solvolysse sans sel.

L'échange a donc lieu essentiellement sur le carbonium formé après l'ionisation ou la paire d'ions correspondante :



La constante de vitesse de solvolysse k_{ClNa} obéit à la loi du premier ordre et se calcule d'après l'équation (1).

Pour les tosylates étudiés dans ce paragraphe, k_{ClNa} est supérieure à la constante de vitesse de solvolysse sans sel ; cela peut être dû à l'effet de force ionique. Cependant pour le tosylate de phényl-1 propyle-2, k_{ClNa} est inférieure à la constante de vitesse de solvolysse sans sel et cela est également observé (66) au cours de la solvolysse du tosylate de méthyl-2 phényl-2 propyle dans le dioxanne à 50% d'eau en poids. Il semble donc que le chlorure de sodium puisse donner un effet de sel spécifique.

En l'absence de données certaines sur l'effet de masse les ions communs, nous ne pouvons pas dire si l'échange s'effectue sur les paires d'ions ou les ions dissociés. Nous nous bornerons à faire les remarques suivantes :

Les tosylates de phényl-2 cyclopentyle et de phényl-2 cyclohexyle, cis, pour lesquels l'échange est faible (10%), donnent des produits de substitution transposés, tertiaires. L'halogénure qui se formerait sur le carbonium tertiaire serait plus réactif que le tosylate de départ. Par exemple la constante de vitesse d'éthanolysse du chlorure de phényl-1 cyclopentyle est environ dix mille fois plus élevée que celle du tosylate de cyclopentyle (75, 76), lui-même plus réactif que le tosylate de phényl-2 cyclopentyle cis dans le dioxanne "20 H₂O"

(p.28). Il faut cependant remarquer pour le tosylate de phényl-2 cyclopentyle cis que l'échange d'ions chlorures (9%) est supérieur à la quantité d'alcool secondaire formé dans la solvolysé sans sel (4%), ce qui indiquerait qu'une fraction du carbure conjugué prend naissance à partir du carbonium secondaire.

Pour les tosylates phényl-2 cyclaniques trans et les tosylates de phényl-3 butyle-2 thréo et érythro, l'échange est plus important mais ne semble pas dépendre des processus d'ionisation proposés. Par exemple le tosylate de phényl-2 cyclopentyle trans dont le processus de solvolysé est du type SN_1 donne approximativement le même pourcentage d'échange que le tosylate de phényl-3 butyle-2 érythro dont l'ionisation est assistée par le phényle et l'hydrogène. On peut cependant noter que pour le tosylate de phényl-2 cyclohexyle, trans, le pourcentage d'ions chlorures fixés est plus élevé que pour les tosylates de phényl-2 cyclopentyle trans et de phényl-3 butyle-2 thréo et érythro. Or pour le tosylate cyclohexanique, nous avons vu que le réarrangement du carbonium secondaire en un intermédiaire tertiaire par migration d'hydrogène, s'il a lieu, est faible ; tandis que ce type de réarrangement serait appréciable pour son homologue cyclopentanique. Quant aux tosylates, thréo et érythro, une partie des produits de la solvolysé en l'absence de sel se forment sur l'intermédiaire tertiaire qui résulte de l'assistance de l'hydrogène. La fixation d'ions chlorures, comme l'étude des produits formés, paraît donc être un moyen pour mettre en évidence la nature des intermédiaires (secondaire ou tertiaire) sur lesquels se forment les produits.

Dans le cas du tosylate de phényl-2 cyclohexyle cis et de méthyl-3 phényl-3 butyle-2, puisque l'échange est faible, la réattaque des ions tosylates étudiée dans le paragraphe

précédent doit être négligeable, or nous avons vu pour ces deux composés que

$$k_{\text{TsoNa}}/k_{\text{ClO}_4\text{Na}} < 1$$

En outre, k_{TsoNa}/k_1 est légèrement inférieur à l'unité (0,98) alors que ce rapport est de 1,2 pour le tosylate de phényl-2 cyclohexyle trans dont l'échange d'ions chlorures est plus important et permettrait d'envisager ici la réattaque des ions tosylates. Ceci confirme nos doutes sur la signification à attacher à ces rapports.

INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA VITESSE DE
SOLVOLYSE ; ENTHALPIE ET ENTROPIE D'ACTIVATION

Nous donnons dans le tableau XX le rapport, R , de la constante de vitesse de solvolyse dans le dioxanne "50 H₂O" à celle mesurée dans le dioxanne "20 H₂O" à la même température, ainsi que les variations d'enthalpie et d'entropie d'activation pour chaque tosylate.

I- Influence du solvant et variation de l'entropie d'activation.

Pour le tosylate de phényl-2 éthyle et ses homologues substitués en β par des groupements aromatiques, dont le mécanisme réactionnel change avec le solvant, des auteurs (29, 77) envisagent la variation d'entropie comme critère de mécanisme. Lorsque dans ces systèmes l'assistance du groupement aromatique est le processus prédominant, la variation d'entropie est supérieure à -11 calories/mole. degré ; tandis qu'une variation comprise entre -17 et -21 calories/mole. degré, traduit une forte participation du solvant (29, 77, 78). La contribution du processus d'assistance pour le tosylate phényl-2 éthyle est estimée à 0,6% dans l'éthanol et à 10% dans l'acide acétique (30, 31, 32) et les variations d'entropie sont respectivement de -20, 2 et 17,3 calories/mole. degré. Nous trouvons dans le dioxanne "50 H₂O" $\Delta S = -20$ calories/mole. degré. Ceci indiquerait que, même dans ce milieu plus ionisant que le dioxanne "20 H₂O" (73), la participation du solvant est importante.

Pour les tosylates secondaires, le rapport, R , varie entre 17 et 39, alors que $R = 7,5$ pour le tosylate de

phényl-2'éthyle. Cette plus grande sensibilité au pouvoir ionisant du solvant confirme le caractère monomoléculaire du processus de solvolysé des tosylates secondaires. Mais pour ces composés, la variation d'entropie ne semble pas traduire l'assistance des substituants en β au cours de la solvolysé.

En effet, dans la limite de la précision sur ΔS ($\pm 1,5$) calories/mole.degré) le tableau XX montre que ce paramètre reste du même ordre de grandeur dans chaque système considéré bien que le processus de solvolysé soit différent. C'est ainsi que pour le tosylate de phényl-1 propyle-2, ΔS a sensiblement la même valeur que pour les tosylates de phényl-3 butyle-2 et de méthyl-3 phényl-3 butyle-2, or, pour le premier composé, l'assistance des substituants en β est beaucoup plus faible. Nous ne remarquons pas non plus en série cyclopentanique ou cyclohexanique des écarts appréciables entre la variation d'entropie du tosylate cis et celle de son diastéréoisomère trans.

A l'inverse de ce que l'on observe pour les tosylates d'éthyle β substitués (29, 77) les valeurs de ΔS montrent qu'il n'y aurait pas de compétition, pour les tosylates secondaires, entre la participation du solvant (SN_2) et l'assistance des substituants en β ou le mécanisme SN_1 . Ceci confirmerait les indications fournies par la comparaison des vitesses de solvolysé des tosylates primaires et secondaires (chapitre B) et les réactions d'échange d'ions chlorures (chapitre E) qui nous ont conduit à considérer comme négligeable le processus SN_2 au cours de la solvolysé des tosylates secondaires dans le dioxanne "20 H₂O".

La variation d'entropie semble par contre caractériser le solvant. En effet, dans l'acide acétique, les variations

d'entropie données par la littérature (24, 25) pour les tosylates de phényl-1 propyle-2 et phényl-3 butyle-2 thréo et érythro sont respectivement :

-2,7 ; -2,9 et -2,1 calorie/mole.degré

Le processus de solvolysé de ces composés (20, 25, 33) dans l'acide acétique est le même que celui que nous avons envisagé dans le dioxanne "20 H₂O". Ni dans ce solvant (tableau XX), ni dans l'acide acétique, on ne remarque de différence appréciable sur les valeurs de ΔS pour chacun des tosylates. Puisque la variation d'entropie ne caractérise pas le mécanisme de solvolysé, le fait que nous observons une diminution plus élevée dans le dioxanne "20 H₂O" que dans l'acide acétique indiquerait que la solvatation dans l'état de transition est plus forte dans le dioxanne "20 H₂O" que dans l'acide acétique (79).

II- Variation d'enthalpie.

Si l'on compare les vitesses de solvolysé et la variation d'enthalpie des tosylates phényl-2 cyclaniques cis et trans, ce paramètre qui est plus faible pour les diastéréoisomères cis confirmerait le processus d'assistance de l'hydrogène.

Nous avons vu également que les vitesses de solvolysé des tosylates phényl-2 cyclopentaniques sont beaucoup plus élevées que celles de leurs homologues phényl-2 cyclohexaniques (tableau VI). Ceci est conforme aux variations d'enthalpie observées et traduirait comme pour le tosylate de cyclopentyle la diminution de la tension du squelette cyclopentanique dans l'état de transition (76).

PARTIE EXPERIMENTALE

PREMIERE PARTIE

I - Identifications et dosages par chromatographie en phase vapeur.

L'appareil est un AEROGRAPH 705 qui fonctionne avec un débit de $25 \text{ cm}^3/\text{mn}$ d'azote R comme gaz vecteur et de $20 \text{ cm}^3/\text{mn}$ d'hydrogène à la détection. Nous avons employé une colonne analytique (longueur : 5 pieds, diamètre : $1/8$ de pouce, en inox) dont la phase est le chromosorb W DMCS (de granulométrie 80/100) lavé à l'acide et imprégné de carbowax 20 M au taux de 10%. La température de l'injecteur est de 220°C , celle du détecteur de 250°C . La colonne est chauffée entre 160°C et 170°C pour les dosages de la série cyclopentanique et entre 175°C et 185°C pour ceux de la série cyclohexanique.

Les produits formés au cours des réductions sont identifiés par comparaison des R_f à ceux d'échantillons authentiques et dosés sur la solution étherée obtenue après l'hydrolyse.

Les temps de rétention augmentent dans l'ordre :

phényl-1 cyclohexène, époxyde 1, phényl-2 cyclohexanol trans, phényl-1 cyclohexanol, phényl-2 cyclohexanol cis, (phényl-1 cyclopentyl) méthanol et phényl-2 cyclohexanone en série cyclohexanique.

phényl-1 cyclopentène, époxyde 2, phényl-2 cyclopentanol cis, phényl-1 cyclopentanol, phényl-2 cyclopentanone et phényl-2 cyclopentanol trans, en série cyclopentanique.

Le phényl-1 cyclopentanol et le phényl-2 cyclopentanol cis ont des temps de rétention très voisins. Leurs proportions respectives dans la réduction de l'époxyde 2 par AlH_4Li et AlD_4Li sont estimées d'après la hauteur des pics. A partir d'un mélange de ces deux alcools, nous avons estimé le pourcentage de phényl-2 cyclopentanol cis par intégration du proton en α du groupement OH sur le spectre de résonance magnétique nucléaire. L'écart entre cette méthode et la détermination chromatographique sur le mélange n'excède pas 5%.

2 - Isolement des produits de la réduction des époxydes 1 et 2 et contrôles de pureté.

La solution étherée ayant servi aux dosages chromatographiques est évaporée sous vide. Le résidu est chromatographié sur colonne de gel de silice (Merck, 0,05 - 0,20 mm). Nous avons élué avec les solvants successifs : éther de pétrole, benzène, puis des mélanges de benzène et d'acétate d'éthyle contenant 2% puis 5% de ce dernier solvant.

La position du deutérium dans les produits deutériés est déterminée par comparaison du spectre de résonance magnétique nucléaire à celui des produits non deutériés. La pureté

isotopique est établie par intégration du spectre, on compare selon la méthode de LANSBURY (5), l'intégration des massifs des protons en α ou en β du groupement OH à l'intégration du massif phényle (5 protons). Ces déterminations sont faites avec un appareil VARIAN A-60 (solvant : tétrachlorure de carbone ; référence interne : tétraméthylsilane). La précision est de l'ordre de 5%.

Les spectres infrarouge, sont enregistrés avec un spectrophotomètre PERKIN ELMER, modèle 337 (solvant : tétrachlorure de carbone).

3- Préparation des époxydes 1 et 2.

a) Phényl-1 époxy-1,2 cyclohexane.

45 g de phényl-1 cyclohexène (0,26 mole) sont additionnés lentement à 600 cm³ d'une solution étherée d'acide monoperphthalique (16) 0,5 molaire (excès 15%), refroidie dans la glace. Ce mélange est maintenu à 0°C pendant toute la durée de l'oxydation. La fixation d'oxygène est suivie par dosage. Au bout de 300 minutes, il ne reste plus que 15% de la quantité initiale de péricide ; la solution est alors traitée par 250 cm³ d'une solution froide de soude à 20%. La phase organique est décantée, lavée à l'eau, puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation de l'éther et distillation, nous recueillons une fraction de 40g : Rdt = 81% .

$$\text{Eb}_{20} = 140^{\circ}, \quad \text{Litt. (17) Eb}_{16} = 136^{\circ}$$

L'analyse par chromatographie en phase vapeur montre qu'aucun produit carbonylé n'accompagne l'époxyde ; par contre, il reste 5% de carbure non oxydé.

b) Phényl-1 époxy-1,2 cyclopentane.

Cet époxyde est préparé dans les mêmes conditions que

le précédent. L'oxydation de 35g de phényl-1 cyclopentène a été poursuivie pendant 300 minutes à 0°C. Après les traitements habituels, nous avons recueilli par distillation trois fractions

$$\begin{array}{lcl} 5g & Eb_{14} & = 108^{\circ} - 119^{\circ} \\ 25g & Eb_{14} & = 119^{\circ} - 120^{\circ} \\ 3g & Eb_{14} & = 120^{\circ} - 123^{\circ} \end{array} \quad \text{litt. (5) } Eb_{14} = 123^{\circ} - 125^{\circ}$$

La pureté de cet époxyde n'a pas pu être contrôlée par chromatographie en phase vapeur sur la colonne employée car le phényl-1 époxycyclopentane se transpose en cétone. Le spectre infrarouge de la deuxième fraction montre les bandes caractéristiques citées dans la littérature (5) mais aussi la présence d'une petite quantité de phényl-2 cyclopentanone (bande à 1740 cm^{-1}).

Afin d'éviter une éventuelle transposition par chauffage nous avons, par la suite, utilisé cet époxyde sans le distiller.

4- Transposition de l'époxyde 2 par le chlorure d'aluminium.

A une solution de 5g de chlorure d'aluminium dans l'éther anhydre, sont additionnés, goutte à goutte et sous agitation, 20g de phényl-1 époxycyclopentane en solution éthérée. La réaction/exothermique. Dix minutes après la fin de l'addition le mélange est versé dans une solution froide de soude à 20%. La phase organique est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre. L'éther est chassé sous vide et le résidu distillé. Nous recueillons une fraction de 12g, Rdt = 60%, $Eb_{14} = 137^{\circ} - 138^{\circ}$ qui est de la phényl-2 cyclopentanone :

$$F = 36^{\circ}, \text{ Litt. (18) } F = 35^{\circ} - 36^{\circ}$$

$$IR, \nu_C = 0 = 1740 \text{ cm}^{-1}$$

5- Réduction par l'hydrure (et le deutériure) d'aluminium lithium.

a) Méthode générale.

A la solution étherée d'hydrure d'aluminium lithium, on ajoute goutte à goutte et sous agitation, l'époxyde ou la cétone dissous dans l'éther. Les proportions de réactifs et la durée du reflux sont précisées dans le tableau I.

L'hydrolyse est faite en versant lentement le mélange réactionnel dans un erlen contenant une solution de soude et de la glace. La phase étherée est décantée, lavée à l'eau jusqu'à pH neutre, puis séchée sur sulfate de sodium anhydre.

b) Détermination des proportions de phényl-1 cyclopentanol et phényl-2 cyclopentanol cis formés par réduction de l'époxyde 2.

Nous résumons dans le tableau IV les pourcentages des alcools formés par rapport à la quantité initiale d'époxyde non corrigée de la fraction de cétone susceptible de l'accompagner.

Quelles que soient les conditions expérimentales (Tableau IV) et le pourcentage global d'espèce réduite, nous trouvons environ 2% de phényl-2 cyclopentanol trans. Il nous semble que le pourcentage de cet alcool irait en croissant avec la proportion d'époxyde réduit, s'il se formait à partir du phényl-1 époxycyclopentane.

Puisque ce n'est pas le cas, il est plus probable que le phényl-2 cyclopentanol trans résulte de la réduction de la cétone dont le spectre infrarouge montre la présence à côté de l'époxyde 2. La phényl-2 cyclopentanone étant plus réactive que l'époxyde 2 vis à vis de AlH_4Li (Exp. 2 et 5 et Exp. 6 et 7, tableau I), serait réduite plus rapidement que celui-ci pour donner le phényl-2 cyclopentanol trans et du phényl-2

TABLEAU IV

Réduction de l'époxyde 2 par AlH_4Li et AlD_4Li : pourcentage des alcools formés par rapport à la quantité initiale de l'échantillon réduit.

Expérience N°		2	3	4	5
$\frac{(\text{AlH}_4\text{Li})}{(\text{époxyde})}$		0,29	1,0	0,63 (*)	1,0
durée du reflux en minutes		150	150	1400	1400
rendement total en alcool		6	35	79	100
% d'alcool par rapport à la quantité initiale d'époxyde		2,4	26,5	61,3	78
	 cis	1,8	6,6	16	20
	 trans	1,8	1,6	1,7	2

(*) Réduction par AlD_4Li .

cyclopentanol cis ; les deux alcools ainsi formés seraient dans la proportion 62/38 (Exp. 6 et 7).

Avec cette hypothèse on peut estimer le pourcentage de phényl-1 époxycyclopentane réduit et les proportions réelles de phényl-2 cyclopentanol cis et d'alcool tertiaire résultant de la réduction de cet époxyde.

Les résultats du tableau I tiennent compte de ces corrections.

c) Isolement des produits dans les expériences 1 et 4.

Expérience 1 : 9g d'époxyde 1 (contenant 5% de phényl-1 cyclohexène) sont réduits par 1g de AlH_4Li . 800 mg du résidu obtenu (8,5g) après extraction et évaporation du solvant sont chromatographiés sur 20g de gel de silice. Le carbure et l'époxyde non réduit sont séparés d'abord, puis 600 mg de phényl-1 cyclohexanol :

$$F = 60^\circ, \quad \text{Litt. (19)} \quad F = 60^\circ - 61^\circ$$

Le spectre de RMN est identique à celui du produit obtenu par action de bromure de phényl - magnésium sur la cyclohexanone.

Expérience 4 : 12g d'époxyde 2 sont réduits par 2g de AlD_4Li . Nous avons distillé le mélange obtenu sans pouvoir séparer l'alcool tertiaire du phényl-2 cyclopentanol cis. Le distillat a fait l'objet de deux chromatographies successives avec les solvants habituels.

7g de distillat sont d'abord chromatographiés sur 400g d'alumine (Merck, activité A). Les différentes fractions

se compose de :

1,2g d'un mélange de carbure, époxyde, cétone résultant de la transposition de l'époxyde sur la colonne.

1,5g de phényl-1 cyclopentanol d-2 (il y a 7 protons dans le cycle saturé d'après le spectre de RMN).

3g de mélange de phényl-1 cyclopentanol et de phényl-2 cyclopentanol.

Sur cette dernière fraction sont isolés par chromatographie sur gel de silice 860mg d'alcool tertiaire et 1,5g de mélange enrichi en alcool secondaire.

Tosylates de phényl-2 cyclopentyle d-2 cis.

Ce tosylate est préparé selon la méthode de CRAM (20). A partir de 1,5g du mélange enrichi, nous avons obtenu, après recristallisation dans l'éther de pétrole, 500mg de tosylate :

$F = 97^{\circ}$, Litt. (18) $F = 97^{\circ} - 98^{\circ}$ (non deutérié)

Spectre de RMN du tosylate :

protons aromatiques : multiplet centré à	$\delta = 7,02$ ppm
protons en α du tosyte : signal à	$\delta = 4,82$ ppm
protons du méthyle : signal à	$\delta = 2,15$ ppm
protons du cycle saturé : multiplet centré à	$\delta = 2,05$ ppm

Par intégration du spectre, le signal à $\delta = 4,82$ ppm représente 0,95 proton par rapport au massif des protons aromatiques ce qui correspond à 95% de phényl-2 cyclopentanol d-2 cis et 5% de phényl-2 cyclopentanol d-1 cis.

Compte tenu du phényl-2 cyclopentanol d-1 cis suscep-

tible de se former par réduction de la cétone qui accompagne l'époxyde 2 (7%), nous pouvons dire que les 5% de deutérium en α trouvés d'après le spectre proviennent de la réduction de la cétone présente dans l'époxyde.

6- Réduction par AlH_3 et AlD_3 .

Les mélanges composés de 3 moles d'hydrure (ou deutériure) d'aluminium lithium pour 1 mole de chlorure d'aluminium, sont réalisés dans l'éther anhydre selon les indications de la littérature (2). A la solution homogène, obtenue après filtration du chlorure de lithium, est ajouté l'époxyde en solution dans l'éther à une vitesse qui maintient le reflux. Le reflux est poursuivi pendant 150 minutes après la fin de l'addition. Il reste alors 1% d'époxyde non réduit. L'hydrolyse et l'extraction sont effectuées comme pour la réduction par AlH_4Li .

Isolement des produits de la réduction de l'époxyde 1 par AlD_3 .

4g d'époxyde (0,023 mole) sont réduits par 0,032 mole de AlD_3 . Le résidu (3,8g) obtenu après extraction et évaporation du solvant est chromatographié sur 200g de gel de silice. Nous avons recueilli :

700mg de phényl-2 cyclohexanol cis

Tosylate : $F = 127^\circ - 128^\circ$, Litt. (21), non deutérié $\left\{ \begin{array}{l} F = 102^\circ - 103^\circ \\ F = 123^\circ - 127^\circ \end{array} \right.$

700mg de mélange composé de phényl-2 cyclohexanol cis et de (phényl-1 cyclopentyl) méthanol.

135mg (phényl-1 cyclopentyl) méthanol (identifié par comparaison du spectre de RMN avec celui du (phényl-1 cyclopentyl) méthanol obtenu dans l'expérience 8).

840mg de mélange composé de (phényl-1 cyclopentyl)
méthanol et de phényl-2 cyclohexanol trans.

890mg de phényl-2 cyclohexanol trans

Tosylate : $F = 133^{\circ}-134^{\circ}$, Litt. (21), non deutérié $\begin{cases} F = 130^{\circ}-131^{\circ} \\ F = 157^{\circ}-158^{\circ} \end{cases}$

Remarquons que, dans la référence citée, les points de fusion les plus élevés s'obtiennent sur le tosylate essoré après dissolution dans la pyridine, suivie de la précipitation par l'eau ; lorsque le tosylate est recristallisé dans l'éthanol, on obtient les points de fusion les plus bas. Nous avons recristallisé les tosylates deutériés dans l'éthanol. En recristallisant dans ce solvant les tosylates non deutériés, nous avons trouvé les bas points de fusion cités dans la référence.

Spectre de RMN des alcools isolés :

a) Phényl-2 cyclohexanol cis.

Spectre du produit de référence non deutérié (obtenu par hydrogénation catalytique de la phényl-2 cyclohexanone et recristallisation du mélange (22) :

proton en α du OH : signal à	$\delta = 3,83$ ppm
proton en β du OH : multiplet centré à	$\delta = 2,60$ ppm

L'alcool de réduction par AlD_3 montre le signal centré à $\delta = 3,83$ ppm dont l'intégration correspond à 0,9 proton ; il se compose donc de 90% de phényl-2 cyclohexanol d-2 cis et de 10% de phényl-2 cyclohexanol d-1 cis.

Spectre des tosylates correspondants (dans C_6D_6) :

proton en α du groupement tosylo ; multiplet centré

à $\delta = 4,80$ ppm ; composé deutérié, ce multiplet correspond à 0,9 proton.

b) Phényl-2 cyclohexanol trans.

Spectre du produit de référence non deutérié (préparé en réduisant la phényl-2 cyclohexanone par AlH_4Li et recristallisation du mélange)

proton en α du OH : multiplet centré à $\delta = 3,47$ ppm
proton en β du OH : multiplet centré à $\delta = 2,30$ ppm

L'alcool de la réduction par AlD_3 montre le signal centré à $\delta = 3,47$ ppm dont l'intégration correspond à 0,95 proton ; il se compose donc de 95% de phényl-2 cyclohexanol d-2 trans et de 5% de phényl-2 cyclohexanol d-1 trans.

7- Réduction par AlHCl_2 et AlDCl_2 .

Les mélanges composés de 1 mole d'hydrure (ou deutériure) d'aluminium lithium pour 3 à 4 moles de chlorure d'aluminium sont préparés selon la technique d'ELIEL et coll. (4). Après la réduction de l'époxyde ou de la cétone, l'hydrolyse et l'extraction du mélange de produits formés sont effectuées comme pour les réductions par AlH_4Li . Nous complétons les données expérimentales du tableau III par la valeur du rapport initial $(\text{AlHCl}_2)/(\text{espèce réduite})$

Exp. N°	8	9	10	11	12	13	14	15
$\frac{(\text{AlHCl}_2)}{(\text{espèce réduite})}$	1,2	1,16	1,12	1,04	1,03	1,06	1,0	1,02

Isolément des produits formés dans les expériences 8 et 12.

Expérience 8 : A partir de 17,4g d'époxyde 1, nous avons isolé, par recristallisation du mélange obtenu dans l'éther de pétrole, 12g (phényl-1 cyclopentyl) méthanol :

$$F = 43^{\circ} , \text{ Litt/(23), } F = 43^{\circ} - 44^{\circ}$$

$$\nu = 3580 \text{ cm}^{-1}$$

IR, bandes OH

$$\nu = 3450 \text{ cm}^{-1}$$

Spectre de RMN :

les 5 protons du phényle : signal à $\delta = 7,25 \text{ ppm}$

les 2 protons en α du OH : signal à $\delta = 3,35 \text{ ppm}$

les 8 protons du cycle saturé : multiplet centré à $\delta = 1,90 \text{ ppm}$

proton du OH : signal à $\delta = 1,45 \text{ ppm}$

Tosylate : $F = 116^{\circ} -$, Litt.(23), $F = 115^{\circ} - 116^{\circ}$

Expérience 12 : 9,5g du mélange obtenu après réduction de l'époxyde 2 par AlDCl_2 ont été chromatographiés sur colonne de gel de silice. Nous avons recueilli :

1,3g de phényl-2 cyclopentanone :

$F = 35^{\circ}$, Litt. (18), $F = 35^{\circ} - 36^{\circ}$

IR, $\nu_{\text{C=O}} = 1740 \text{ cm}^{-1}$

0,35g de mélange de phényl-2 cyclopentanone et de phényl-2 cyclopentanol cis.

1,3g de phényl-2 cyclopentanol cis.

D'après le spectre de RMN (5), nous trouvons que ce produit

se compose uniquement de phényl-2 cyclopentanol d-1 cis.

Tosylate : F = 96° - 97°

0,4g de mélange de phényl-2 cyclopentanol cis et trans.

5,2g de phényl-2 cyclopentanol trans.

D'après le spectre de RMN (5), nous trouvons que ce produit se compose uniquement de phényl-2 cyclopentanol d-1 trans.

Tosylate : F = 69° , Litt. (18), non deutérié, F = 68° - 69° .

DEUXIEME PARTIE

1- Dosages acidimétriques dans le dioxanne aqueux.

Les mélanges eau-dioxanne employés pour les solvolyses ont été préparés : soit avec du dioxanne anhydre " pour analyses " Merck et Fluka ; soit avec du dioxanne anhydre purifié selon la technique décrite par VOGEL (80), lorsque le produit commercial est désigné "technique".

Pour l'étude cinétique de la solvolyse, les concentrations initiales en tosylate sont de l'ordre de 10^{-2} mole/litre et déterminées par pesée.

Lorsque les solvolyses sont effectuées en présence de sels de sodium, une solution aqueuse de $5,0.10^{-1}$ mole/litre en sel est préparée en neutralisant une solution de soude " titrisol ", de normalité contrôlée, par l'acide de " pureté garantie " correspondant au sel. La neutralité de la solution saline est vérifiée par potentiométrie. Des mélanges eau-dioxanne à 20% et 50% d'eau en volume, contenant le sel à la concentration de 10^{-1} mole/litre, sont préparés à partir de cette solution saline.

a) Dosage de l'acide p-toluène sulfonique libéré au cours de la solvolysse.

100 ml de la solution de tosylate dans le dioxanne aqueux sont répartis en ampoules scellées qui sont ensuite plongées dans le thermostat dont la température est stabilisée à $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Les dosages sont effectués de la manière suivante : à l'instant considéré, l'ampoule sortie du thermostat est refroidie dans un bain à 0°C puis ramenée à la température ambiante. 10ml du contenu de l'ampoule sont prélevés, dilués par 10ml d'acétone purifiée et neutralisés en présence de bleu de bromophénol par une solution de soude 2.10^{-2} N dans un mélange eau-alcool 50/50.

Un temps de chauffage de l'ordre de 70 heures à 100°C est nécessaire pour qu'au moins 99% des tosylates de phényl-2 éthyle et de phényl-2 cyclohexyle trans soient solvolysés dans le dioxanne "20 H_2O ". Alors l'indicateur vire au vert pâle lorsqu'on ajoute le volume de soude correspondant à la neutralisation de 90% de la quantité d'acide attendue, d'après la concentration initiale en tosylate ; puis le virage se poursuit progressivement jusqu'au bleu en continuant d'ajouter la solution titrante. Ce phénomène s'observe quelle que soit l'origine du dioxanne employé si le chauffage est poursuivi aussi longtemps. Dans ces conditions il n'est pas possible de vérifier la concentration initiale des tosylates de phényl-2 éthyle et de phényl-2 cyclohexyle trans d'après la quantité d'acide libéré en fin de réaction. Cependant le virage de l'indicateur du jaune au bleu est net jusqu'à 70% de la solvolysse et la constante de vitesse se calcule d'après la loi du premier ordre : $k_1 = \frac{1}{t} \cdot 2,303 \cdot \log \frac{C_0}{C}$ dans laquelle C_0 est la concentration initiale déterminée par pesée. La pureté du tosylate est contrôlée par le point de fusion et l'analyse élémentaire.

La solvolysé des autres tosylates dans le dioxanne aqueux est beaucoup plus rapide et le virage de l'indicateur pour les dosages acidimétriques en fin de réaction est plus net, ce qui permet de vérifier la concentration initiale en tosylate.

b) Stabilité du dioxanne aqueux au cours du chauffage en présence d'acide p-toluène sulfonique.

Une solution d'acide p-toluène sulfonique de 10^{-2} mole/litre dans le dioxanne "20 H₂O" a été répartie en ampoules scellées et chauffée à 100°C. Le solvant a été préparé à partir du dioxanne anhydre "pour analyses", Fluka. Des dosages espacés sont effectués dans les mêmes conditions que pour la solvolysé des tosylates. Pendant les premières heures de chauffage, le virage de l'indicateur du jaune au bleu est net et la " descente de burette " correspond à la concentration initiale en acide. Après 15 heures de chauffage l'indicateur vire au vert puis au bleu pour un volume de soude compris entre 98% et 100% de la quantité nécessaire à neutraliser l'acide initial. Lorsque le chauffage est poursuivi jusqu'à 70 heures, l'indicateur vire progressivement du vert pâle au bleu à partir d'un volume de solution titrante correspondant à la neutralisation de 90% de l'acide initial .

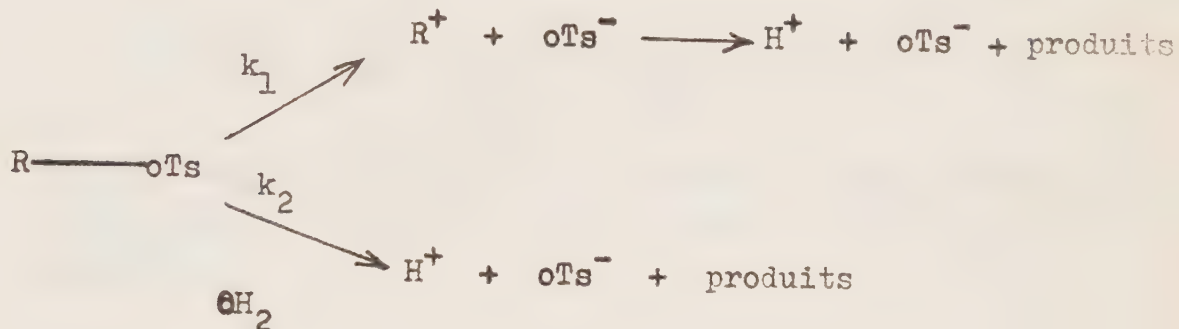
Après 70 heures de chauffage, le contenu des ampoules restantes est versé dans 100ml d'éther de pétrole. Le mélange est neutralisé par une solution aqueuse de soude de " pureté garantie ", la phase organique est lavée à l'eau jusqu'à pH neutre, séché sur sulfate de sodium anhydre, puis évaporée sous 20mm Hg à 30°C dans un ballon taré. Aucun résidu n'est décelé lorsque le solvant est chassé. Le chauffage prolongé du dioxanne aqueux en présence d'acide p-toluène sulfonique conduit probablement à la formation d'acides faibles éliminés au cours de l'extraction sous forme de sels de sodium. Nous

avons employé la même technique pour extraire les produits formés, après la solvolysse totale des tosylates, afin de les doser. Ces dosages ne sont donc pas affectés par la dégradation du solvant qui peut intervenir après un chauffage prolongé.

2- Calcul des constantes de vitesse.

a) Constantes de vitesse de solvolysse sans sel des processus SN_1 et SN_2 dans le dioxanne aqueux.

La dualité des mécanismes SN_1 et SN_2 correspond au schéma suivant :



dont la vitesse de réaction est donnée par la loi :

$$\begin{aligned}
 -d(\text{RoTs})/dt &= k_1 (\text{RoTs}) + k_2 (\text{OH}_2) (\text{RoTs}) \\
 &= (k_1 + k_2 (\text{OH}_2)) (\text{RoTs}).
 \end{aligned}$$

A cause de forte concentration en eau dans le dioxanne aqueux, par rapport à la concentration initiale en tosylate, l'expression :

$$k_1 + k_2 (\text{OH}_2) = k_H \quad (1)$$

est la somme de deux constantes. En posant :

$$k_2' = k_2 (\text{OH}_2),$$

cette expression devient :

$$k_1 + k_2' = k_H \quad (2)$$

Dans ces conditions, la constante de vitesse k_H obéit à la loi du premier ordre et se calcule par l'équation déjà vue :

$$\frac{1}{t} \cdot 2,303 \cdot \log \frac{C_0}{C} = k_H$$

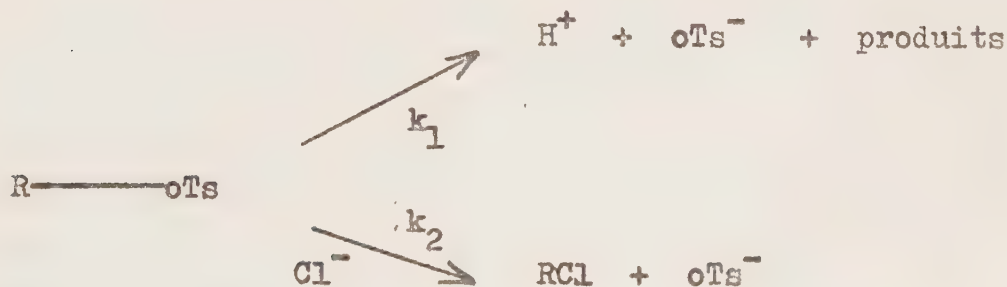
ou par l'équation équivalente :

$$\frac{1}{t} \cdot 2,303 \cdot \log \frac{(H^+)_{\infty}}{(H^+)_{\infty} - (H^+)} = k_H \quad (3)$$

dans laquelle (H^+) et $(H^+)_{\infty}$, désignent respectivement la concentration en acide libéré au temps t et en fin de réaction.

b) Constante de vitesse de solvolysse k_1 lorsqu'il y a échange bimoléculaire d'ions chlorures.

Ce type de réactions correspond au schéma :



dont la vitesse de réaction est donnée par la loi :

$$-d(RoTs)/dt = k_1 (RoTs) + k_2 (Cl^-) (RoTs).$$

A chaque instant :

$$(\text{RoTs}) = (\text{RoTs})_0 - \text{H}^+ - \text{RCl} .$$

En posant $(\text{RoTs})_0 = C_0$,

l'expression de la vitesse peut s'écrire :

$$d(\text{H}^+ + \text{RCl})/dt = (k_1 + k_2 (\text{Cl}^-)) (C_0 - \text{H}^+ - \text{RCl})$$

Le rapport de la concentration d'ions chlorures fixés à la concentration en acide libéré est constant. En posant :

$\text{RCl}/\text{H}^+ = a$, l'équation précédente devient :

$$d(\text{H}^+ (1 + a)) / dt = (k_1 + k_2 (\text{Cl}^-)) (C_0 - \text{H}^+ (1 + a))$$

et l'intégration conduit à l'expression :

$$\frac{1}{t} \cdot 2,303 \cdot \log \frac{C_0}{C_0 - \text{H}^+ (1 + a)} = k_1 + k_2 (\text{Cl}^-) \quad (4)$$

Le premier membre de l'expression (4) peut s'exprimer comme dans l'équation (3) du paragraphe précédent en fonction de la concentration en acide libéré. Si la concentration initiale en ions chlorures $(\text{ClNa})_0$, est très supérieure à la concentration initiale en tosylate, le second membre de l'équation (4) est une somme de deux constantes et cette expression peut s'écrire :

$$\frac{1}{t} \cdot 2,303 \log \frac{(\text{H}^+)_{\infty}}{(\text{H}^+)_{\infty} - (\text{H}^+)} = k_{\text{ClNa}}$$

$$\text{avec } k_{\text{ClNa}} = k_1 + k_2 (\text{ClNa})_0 \quad (5)$$

k_{ClNa} désigne la constante de vitesse de solvolysse (libération d'acide) en présence de chlorure de sodium. Connaissant k_{ClNa} et la constante de vitesse de solvolysse sans sel, cette expression permet de calculer k_2 .

c) Constante de vitesse k_2 d'échange bimoléculaire d'ions chlorures.

La fixation d'ions chlorures sur la forme covalente du tosylate est également donnée par la loi :

$$d(\text{RCl})/dt = k_2 (\text{Cl}^-) (\text{RoTs})$$

qui peut encore s'écrire avec les symboles précédents :

$$d(\text{RCl})/dt = k_2 ((\text{ClNa})_0 - \text{RCl}) (C_0 - \text{H}^+ - \text{RCl})$$

S'il n'intervient que l'échange d'ions chlorures dans la réaction ($\text{H}^+ = 0$), k_2 peut se calculer par la loi :

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot 2,303 \frac{1}{(\text{ClNa})_0 - C_0} \cdot \log \frac{C_0 ((\text{ClNa})_0 - \text{RCl})}{(\text{ClNa})_0 (C_0 - \text{RCl})}$$

A cause de la libération d'acide qui accompagne l'échange, il faut prendre à la place de C_0 la valeur :

$$C'_0 = C_0 - \text{H}^+$$

qui varie à chaque instant.

Au cours de la solvolysse des tosylates de phényl-2 éthyle et le phényl-1 propyle-2, nous avons dosé sur le contenu de chaque ampoule les ions chlorures, par potentiométrie et l'acide libéré par acidimétrie ; cela permet de connaître pour

chaque dosage la valeur :

$$C'_0 = C_0 - H^+$$

et de calculer k_2 à partir de l'équation :

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot 2,303 \cdot \frac{1}{(ClNa)_0 - C'_0} \cdot \log \frac{C'_0 ((ClNa)_0 - RCl)}{(ClNa)_0 (C'_0 - RCl)} \quad (6)$$

Les valeurs de k_2 ainsi trouvées pour le tosylate de phényl-2 éthyle sont conformes à celles calculées à l'aide de l'équation (5) (tableau XVII) (*). Cette méthode n'a pas donné des résultats satisfaisants pour les deux réactions d'échange étudiées dans le cas du tosylate de phényl-1 propyle-2, mais dans ce cas nous avons vu que l'échange binoléculaire est faible.

d) Effets de sel et effets isotopiques.

Pour déterminer le rapport de constantes de vitesse de solvolysse k_{TsoNa}/k_{ClO_4Na} , k_{ClNa}/k_1 et k^H/k^D , les constantes de vitesse comparées ont été déterminées en effectuant les solvolyses correspondantes simultanément dans le même thermostat.

e) Précision sur les constantes de vitesse de solvolysse.

Pour les solvolyses sans sel comme pour les solvolyses en présence de perchlorate ou de p-toluène sulfonate de sodium, les constantes de vitesse de solvolysse sont déterminées sur neuf points expérimentaux par la méthode des barycentres. L'erreur calculée par la méthode des moindres carrés n'excède pas 2%.

(*) Dans ce tableau, l'équation (5) est notée équation (2).

Nous obtenons la même précision sur k_{ClNa} pour les tosylates phényl-2 cyclaniques et les tosylates de phényl-3 butyle-2 thréo et érythro et de méthyl-3 phényl-3 butyle-2. Ici l'échange est faible et k_{ClNa} est déterminée d'après la quantité d'acide libéré en fin de réaction.

Pour le tosylate de phényl-2 éthyle, k_{ClNa} est déterminée d'après la valeur moyenne du rapport $(Cl^-)/(H^+)$ où (Cl^-) et (H^+) désignent respectivement les concentrations en ions chlorures fixés et en acide libéré. En effet, k_{ClNa} ne peut être calculée d'après la quantité d'acide libéré en fin de réaction car nous avons vu que les dosages acidimétriques sont peu précis après un chauffage prolongé à 100°C. Néanmoins l'erreur sur k_{ClNa} est relativement élevée (tableau XII) à cause de la faible quantité d'acide libéré.

Le rapport $(Cl^-)/(H^+)$ reste du même ordre de grandeur pendant les premiers 70% de la réaction dans le cas du tosylate de phényl-1 propyle-2 ensuite ce rapport augmente progressivement, même si le chauffage est poursuivi au delà du temps nécessaire pour que 99% du tosylate de départ soit solvolysé en l'absence de sel. k_{ClNa} a donc été déterminée d'après la valeur moyenne du rapport $(Cl^-)/(H^+)$ dans les premiers 70% de la réaction. La principale cause d'erreur sur k_{ClNa} vient du dosage des ions chlorures car même lorsque la réaction est réalisée à 70%, la quantité d'ions chlorures fixés représente moins de 4% de la concentration initiale en chlorure de sodium.

3- Constantes physiques des tosylates phényl-2 aliphatiques.

Ces tosylates sont préparés par la méthode de C.M. (20).

Tosylate de phényl-2 éthyle.

(18), F = 39^o, 5 - 36^o,
F = 39^o, Litt. (72), F = 39^o - 40^o

Tosylate de phényl-1 propyle-2.

$$F = 92^{\circ} - 93^{\circ} \text{ , Litt.} \quad (25) \quad F = 93^{\circ}7 - 94^{\circ}$$

$$(63) \quad F = 91^{\circ} - 92^{\circ}$$

Tosylate de phényl-3 butyle-2 thréo.

$$F = 48^{\circ} \text{ , Litt.} \quad (26) \quad F = 46^{\circ} - 47^{\circ}$$

$$(25) \quad F = 51^{\circ}$$

Signaux des protons et des groupements méthyle en α et β du groupement tosylo sur le spectre de RMN :

proton en α	, quintuplet centré à δ	=	4,71 ppm
proton en β	, quintuplet centré à δ	=	2,93 ppm
CH ₃ en α	, doublet centré à δ	=	1,15 ppm
CH ₃ en β	, doublet centré à δ	=	1,20 ppm

Tosylate de phényl-3 butyle-2 d-2 thréo.

$$F = 48^{\circ}$$

L'alcool correspondant est isolé par chromatographie sur colonne de silice du mélange d'alcools diastéréoisomères obtenus en réduisant la phényl-3 butanone-2 par AlD_4Li (50).

Par intégration du spectre de RMN du tosylate, le multiplet centré à $\delta = 2,93$ ppm représente 1 proton. Il n'est pas observé de signal correspondant au proton en α .

Tosylate de phényl-3 butyle-2 d-3 thréo.

$$F = 48^{\circ}$$

L'alcool correspondant est isolé par chromatographie sur colonne de silice du mélange d'alcools obtenus en réduisant le phényl-2 époxy-2,3 butane cis par AlD_3 (50).

Par intégration du spectre de RMN du tosylate, le multiplet centré à $\delta = 4,71$ ppm représente 0,9 proton par rapport au massif des protons aromatiques, et le multiplet centré à $\delta = 2,93$ ppm représente 0,1 proton ce qui correspond à 90% de tosylate de phényl-3 butyle-2 d-3 et 10% de tosylate de phényl-3 butyle-2 d-2.

Tosylate de phényl-3 butyle-2 érythro.

$$F = 42^\circ, \quad \text{Litt. (24),} \quad F = 42^\circ 5' - 43^\circ$$

Signaux des protons et des groupements méthyle en α et β du groupement tosylé sur le spectre RMN :

proton en α	, quintuplet centré à	$\delta = 4,65$ ppm
proton en β	, quintuplet centré à	$\delta = 2,80$ ppm
CH_3 en α	, doublet centré à	$\delta = 1,05$ ppm
CH_3 en β	, doublet centré à	$\delta = 1,18$ ppm

Tosylate de méthyl-3 phényl-3 butyle-2.

$$F = 83^\circ - 84^\circ \quad (\text{se décompose})$$

Signaux du proton et des groupements méthyle en α et β du groupement tosylé sur le spectre de RMN :

proton en α	, multiplet centré à	$\delta = 4,77$ ppm
CH_3 en α	, doublet centré à	$\delta = 1,0$ ppm
$(\text{CH}_3)_2$ en β	, singulet à	$\delta = 1,28$ ppm

Tosylate de méthyl-3 phényl-3 butyle-2 d-2.

$$F = 81^{\circ} - 82^{\circ} \quad (\text{se décompose})$$

L'alcool correspondant est obtenu en réduisant la méthyl-3 phényl-3 butanone-2 par AlD_4Li dans les mêmes conditions que celles décrites dans la première partie pour la réduction de la phényl-2 cyclopentanone avec AlH_4Li :

$$\text{Eb}_{25} = 118^{\circ}, \quad \text{Litt. (81)}, \quad \text{Eb}_{27} = 116^{\circ} - 120^{\circ}$$

Spectre de RMN du tosylate :

CH_3	en α , singulet centré à	$\delta = 1,0$ ppm
$(\text{CH}_3)_2$	en β , singulet centré à	$\delta = 1,28$ ppm

Pas de signal correspondant au proton en α , ce tosylate est donc totalement deutérié en α .

4 - Méthodes générales d'identification et de dosage des produits formés.

a) Chromatographie en phase vapeur.

Les produits formés sont extraits lorsque la solvolysé est réalisée à 99,9%, selon la technique déjà exposée (paragraphe 1-b p. 102). Les dosages sont effectués sur AEROGRAF 705 dans les conditions décrites p. 87 ou sur AEROGRAF 700, avec hélium comme gaz vecteur. Nous avons employé dans tous les cas la même colonne analytique que précédemment (p. 87). Les dosages sont complétés à l'aide d'une colonne (en aluminium, longueur 10 pieds, diamètre 3/8 de pouce) remplie de SE 30, 10% chromosorb, pour les produits formés au cours de la solvolysé des tosylates de phényl-3 butyle-2 thréo et érythro.

Cette colonne permet en effet de mieux séparer le phényl-3 butène du phényl-3 butène-2 trans et le phényl-2 butanol-2 du phényl-3 butanol-2 thréo qui ont des temps de rétention très voisins avec la colonne carbowax 20 M sur chromosorb W.

b) Spectrographie de résonance magnétique nucléaire.

Les produits sont identifiés et dosés dans les mêmes conditions que celles décrites dans la première partie (paragraphe 2, p. 89).

Le mélange de produits formés est séparé, après extraction, en deux fractions (carbures et alcools) par chromatographie sur colonne d'alumine (Merck, activité A) avec les éluants successifs, éther de pétrole et acétate d'éthyle. Dans le cas particulier des tosylates phényl-2 cyclaniques, les alcools diastéréoisomères cis et trans sont séparés par chromatographie sur colonne de silice de la " fraction alcool ", dans les conditions décrites au paragraphe 2, (p. 88).

c) Spectrographie ultraviolette.

Cette étude est réalisée sur un spectrophotomètre JOBIN et YVON, monofaisceau, modèle " MAROC II ".

Mode opératoire :

Les dosages sont effectués, au cours de la solvolysé, sur la solution de tosylate dans le dioxanne "20 H₂O", répartie en ampoules scellées :

2ml du contenu de l'ampoule sont dilués dix fois par de l'alcool absolu dans un ballon jaugé. Cette solution est diluée à nouveau dix fois par de l'alcool absolu. L'absorption est mesurée après la seconde dilution aux longueurs d'onde correspondant aux maxima d'absorption des différents carbures formés.

Le pourcentage de tosylate solvolysé est déterminé par dosage volumétrique de l'acide libéré sur un prélèvement de



5ml effectué dans la même ampoule.

Étalonnages et corrections.

Les dosages des carbures conjugués par spectrographie ultraviolette donnent des résultats quantitatifs pour les tosylates phényl-2 cyclaniques et le tosylate de méthyl-3 phényl-3 butyle-2 car la solvolysé dans le dioxanne "20 H₂O" ne donne que deux carbures dont l'un est conjugué. Pour ces dosages trois corrections sont apportées, après des étalonnages préalables, dans l'estimation de l'absorption du carbure conjugué au cours de la solvolysé à la longueur d'onde de son maximum d'absorption. Ces corrections sont dues à l'absorption du carbure conjugué, du tosylate non solvolysé et de l'acide p-toluène sulfonique libéré.

Pour les tosylates de phényl-1 propyle-2 et de phényl-3 butyle-2 thréo et érythro, à cause de la diversité des carbures formés, nous n'avons obtenu que des résultats qualitatifs. Nous observons, cependant, que dans le domaine des longueurs d'onde des maxima d'absorption des carbures conjugués (36, 82) la densité optique est plus élevée, tout au long de la solvolysé, pour le tosylate thréo que pour son diastéréoisomère érythro. Ceci est conforme aux dosages chromatographiques en fin de réaction (tableau XIV, p. 55).

5- Stabilité des produits formés au cours de la solvolysé des tosylates dans le dioxanne "20 H₂O".

a) Tosylates phényl-2 cyclaniques.

Le rapport p de la quantité de carbure conjugué à la quantité d'acide libéré est déterminé d'après la densité optique et les dosages acidimétriques au cours de la solvolysé.

Tosylates de phényl-2 cyclopentyle cis (A) et trans (B).

TABLEAU XXI

Rapport de la quantité de phényl-1 cyclopentène formé à la quantité d'acide libéré au cours de la solvolysé.

(A)			(B)		
% solvolysé	% carbure	p	% solvolysé	% carbure	p
15,2	9,5	0,62	23,6	14,6	0,62
32	19	0,59	39	24	0,62
44	26,4	0,60	46,2	27,5	0,59
56,2	33	0,59	53,5	32	0,60
63,2	41	0,67	64,8	39,5	0,61
72,2	51	0,71			
100	94	0,94	100	63	0,63

Lorsque 60% du tosylate cis (A) est solvolysé, p augmente régulièrement. Du carbure conjugué se forme donc à partir des produits de solvolysé. Ceci ne peut être dû ni à l'isomérisation du phényl-2 cyclopentène, ni à la déshydratation des phényl-2 cyclopentanolis cis et trans. Ces composés, en effet sont isolés en plus grande quantité après la solvolysé totale du tosylate trans dont la vitesse est cinq fois plus faible ; or, le rapport p reste pratiquement constant dans ce cas. L'augmentation progressive de p traduirait la déshydratation de l'alcool tertiaire. Au moins 34% de cet alcool se formerait au cours de la solvolysé du tosylate de phényl-2 cyclopentyle cis. Pour le tosylate trans, le pourcentage de phényl-1 cyclopentène confirme le dosage par chromatographie en phase vapeur effectué en fin de réaction.

Tosylates de phényl-2 cyclohexyle cis (C) et trans (D).

TABLEAU XXII

Rapport de la quantité de phényl-1 cyclohexène formé à la quantité d'acide libéré.

(C)			(D)		
% solvolysé	% carbure	p	% solvolysé	% carbure	p
20,8	13,5	0,65	22,6	8,2	0,36
39,6	27,4	0,69	40	15,6	0,39
55	38,5	0,70	61,3	20,2	0,33
67,5	46,5	0,69	72	26	0,36
75,2	54,2	0,72			
100	95	0,95	100	36	0,36

Le rapport p reste pratiquement constant au cours de la solvolyse du tosylate de phényl-2 cyclohexyle trans ; sa valeur moyenne est 0,36. Le dosage chromatographique en fin de solvolyse, indique qu'il se forme 30% de phényl-1 cyclohexène et 6% d'un carbure (X) non identifié, (X) est probablement du benzalcyclopentane car la littérature (19) donne pour ce composé :

$$\lambda_{\max}^{\text{O}} = 2480 \text{ \AA} , \quad \xi = 17150 \text{ dans l'éthanol}$$

et nous trouvons dans notre solvant (99% d'éthanol)

$$\lambda_{\max}^{\text{O}} = 2470 \text{ \AA} , \quad \xi = 11600 \text{ pour le phényl-1 cyclohexène.}$$

Le rapport p reste pratiquement constant dans les premiers 70% de la solvolysé du tosylate de phényl-2 cyclohexyle cis puis, augmente en fin de réaction. La quantité de carbure conjugué formé alors, correspond au dosage chromatographique en fin de réaction. Pour les mêmes raisons qu'en série cyclopentanique, il est probable que la solvolysé conduise à la formation d'au moins 25% de phényl-1 cyclohexanol qui se déshydrate dans le milieu réactionnel.

b) Tosylates phényl-2 aliphatiques.

Le contrôle de la stabilité des produits est effectué d'une part sur un mélange étalon de carbures de composition différente de celle du mélange obtenu après solvolysé totale ; d'autre part sur chacun des alcools. Ces échantillons, en solution dans le dioxanne "20 H₂O" et en présence d'acide p-toluène sulfonique sont répartis en ampoules scellées et chauffées pendant le temps correspondant à la solvolysé d'au moins 99,9% du tosylate. La concentration initiale en produits est comprise entre $0,5 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-2} mole/litre et la concentration en acide de : $2 \cdot 10^{-2}$ mole/litre. Les produits sont extraits après chauffage et le dosage est effectué dans les mêmes conditions que celui des produits formés à partir des tosylates, par chromatographie.

Tosylate de phényl-1 propyle-2.

Après 12 heures de chauffage à 100°C :

- Les proportions relatives des carbures n'ont pas varié de plus de 5% ;
- La déshydratation du phényl-1 propanol-1 et du phényl-1 propanol-2 ne dépasse pas 2%.

Tosylates de phényl-3 butyle-2 thréo et érythro.

Après 330 minutes de chauffage à 100°C :

- Les proportions relatives des carbures n'ont pas varié de plus de 5%.
- Les phényl-3 butanol-2 thréo et érythro ne sont pas déshydratés au cours du chauffage.
- 77% du phényl-2 butanol-2 se déshydrate pour donner le mélange de composition :

3% de phényl-2 butène-2 trans
22% de phényl-2 butène-1
75% de phényl-2 butène-2 cis

Tosylate de méthyl-3 phényl-3 butyle-2.

Après 430 minutes de chauffage à 70°C, les proportions relatives des carbures n'ont pas varié de plus de 2% ; ce temps de chauffage correspond à la solvolysé de plus de 99,9% du tosylate. Le méthyl-3 phényl-2 butanol-2 et le méthyl-2 phényl-3 butanol-2 ne se déshydratent pas après un chauffage de 45 minutes à 100°C ; dans ces conditions plus de 99,9% du tosylate est solvolysé.

6- Dosage des produits deutériés par spectrographie de RMN.

Comme dans la première partie, la position du deutérium est déterminée par comparaison du spectre de résonance magnétique nucléaire à celui des produits non deutériés ; et le pourcentage de deutérium, par intégration du spectre. Dans le cas de mélange d'isomères, la composition du mélange est connue par dosage chromatographique.

a) Tosylates phényl-2 cyclaniques.

Les spectres des alcools sont décrits dans la première partie. Les caractéristiques des spectres des carbures sont les suivantes :

de phényl-3 butyle-2 thréo non deutérié, le phényl-2 butène-2 trans se caractérise par :

$$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \text{ en } \alpha \text{ du phényle, singulet à } \delta = 2,0 \text{ ppm} \\ \text{CH}_3 \text{ en } \beta \text{ du phényle, doublet à } \left\{ \begin{array}{l} \delta = 1,53 \text{ ppm} \\ \delta = 1,65 \text{ ppm} \end{array} \right. \end{array}$$

Le doublet correspondant au méthyle en β n'est pas observé sur le spectre de la fraction carbures du tosylate de phényl-3 butyle-2 d-2 thréo ; mais un signal centré à $\delta=1,58\text{ppm}$. Le phényl-2 butène-2 trans semble être composé d'au moins 90% de phényl-2 butène-2 d-3.

1) Méthyl-2 phényl-3 butène-1

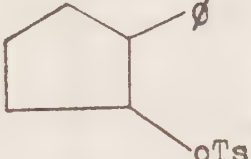
Sur le spectre de la fraction carbures du tosylate de méthyl-3 phényl-3 butyle-2 non deutérié, le méthyl-2 phényl-3 butène-1 (70% des carbures formés) est caractérisé par :

$$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \text{ en } \alpha \text{ du phényle, doublet à } \left\{ \begin{array}{l} \delta = 1,28 \text{ ppm} \\ \delta = 1,40 \text{ ppm} \end{array} \right. \\ \text{CH}_3 \text{ en } \beta \text{ du phényle, singulet à } \delta = 1,57 \text{ ppm} \\ \text{proton en } \alpha \text{ du phényle, massif centré à } \delta = 3,35 \text{ ppm} \end{array}$$

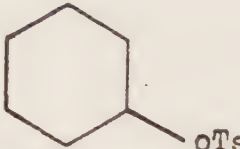
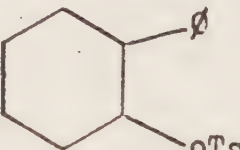
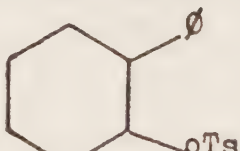
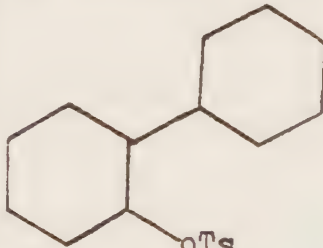
Le doublet correspondant au méthyle en α n'est pas observé sur le spectre de la fraction carbure du tosylate de méthyl-3 phényl-3 butyle-2, mais un singulet à $\delta=1,34 \text{ ppm}$; il n'est pas observé non plus le signal correspondant au proton en α du phényle. Ce carbure se compose uniquement de méthyl-2 phényl-3 butène-1 d-3.

7- Constantes de vitesse de solvolysé.

a) Tosylates cyclopentaniques.

	T°C	dioxanne aqueux	sol 10 ⁻¹ M/l	k ₁ 10 ⁻³ .mn ⁻¹
	40	"50 H ₂ O"	—	32,3
	70	"20 H ₂ O"	—	19,5
 cis (A)	40	"50 H ₂ O"	—	12,1
	"	" "	ClO ₄ Na	13,5
	"	" "	TsoNa	12,4
	70	"25 H ₂ O"	—	18,3
	40	"20 H ₂ O"	—	0,38
	70	" "	—	10,6
	"	" "	ClO ₄ Na	13,9
	"	" "	TsoNa	10,9
	"	" "	ClNa	13,9
	"	" "	—	—
 trans (B)	70	"50 H ₂ O"	—	36,6
	40	" "	ClO ₄ Na	1,70
	"	" "	TsoNa	1,44
	90	"25 H ₂ O"	—	27,5
	100	"20 H ₂ O"	—	40,4
	90	" "	—	15,9
	90	" "	ClO ₄ Na	20
	90	" "	TsoNa	14,2
	70	" "	—	2,12
	"	" "	ClO ₄ Na	2,58
	"	" "	ClNa	2,54
	"	" "	—	—
	"	" "	—	—

b) Tosylates cyclohexaniques dans le dioxanne
'20 H₂O'.

	T °C	sel 10 ⁻¹ M/l	k ₁ 10 ⁻³ .mn ⁻¹
	70 90 100	— — —	1,20 9 22,4
 cis (C)	70 100 " " "	— — ClO ₄ Na TsoNa ClNa	1,34 30,0 34,0 29,5 33,1
 trans (D)	90 100 " " "	— — ClO ₄ Na TsoNa ClNa	0,54 1,50 2,17 1,79 1,95
 cis (E)	60,5 70 " " "	— — ClO ₄ Na TsoNa ClNa	12,8 32,2 42,3 33,4 38,5

c) Tosylates aliphatiques et dérivés alipha-
tiques.

Tosylate	T ^g C	dioxanne aqueux	sel 10 ⁻³ M/l	ϵ_2 10 ⁻³ cm ⁻¹
<chem>CCCOs(=O)(=O)c1ccc(C)cc1</chem>	70	"50 H ₂ O"	—	6,5
	100	"20 H ₂ O"	—	6,8
<chem>c1ccc(cc1)CCCOs(=O)(=O)c2ccc(C)cc2</chem> (F)	100	"50 H ₂ O"	—	9,8
	70	" "	—	0,75
	"	" "	ClO ₄ Na	0,77
	"	" "	TsoNa	0,70
	"	" "	ClNa	1,8
	100	"20 H ₂ O"	—	1,30
	"	" "	ClO ₄ Na	1,40
	"	" "	TsoNa	1,29
	"	" "	ClNa	9
	"	" "	—	—
<chem>CC(C)C(C)Os(=O)(=O)c1ccc(C)cc1</chem>	70	"50 H ₂ O"	—	58,2
	70	"20 H ₂ O"	—	3,7
<chem>c1ccc(cc1)CC(C)C(C)Os(=O)(=O)c2ccc(C)cc2</chem> (G)	70	"50 H ₂ O"	—	10,0
	"	" "	ClO ₄ Na	10,2
	"	" "	TsoNa	9,5
	"	"20 H ₂ O"	—	0,54
	"	" "	ClO ₄ Na	0,71
	"	" "	TsoNa	0,52
	100	" "	—	11,8
	"	" "	ClO ₄ Na	14,0
	"	" "	TsoNa	10,5
	"	" "	ClNa	10
	"	" "	—	—
	"	" "	—	—
<chem>CC(C)C(C)C(C)Os(=O)(=O)c1ccc(C)cc1</chem>	70	"50 H ₂ O"	—	91,4
	70	"20 H ₂ O"	—	2,3
	100	" "	—	44,4

Tosylates aliphatiques et phényl-2 aliphatiques (suite).

Tosylate	T° C	dioxanne aqueux	sel 10 ⁻¹ M/l	k ₁ 10 ⁻³ . mn ⁻¹
thréo (H) $\begin{array}{c} \text{O} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OTs} \end{array}$	70	"50 H ₂ O"	—	35,2
	"	" " "	ClO ₄ Na	37,0
	"	" "	TsoNa	29,3
	"	"20 H ₂ O"	—	1,03
	90	" "	—	7,43
	100	" "	—	20,8
	"	" "	ClO ₄ Na	31,9
	"	" "	TsoNa	21,8
	"	" "	ClNa	25,7
	40	"50 H ₂ O"	—	1,50
	"	" "	ClO ₄ Na	1,61
	"	" "	TsoNa	1,44
érythro (J) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OTs} \end{array}$	"	" "	—	43,6
	70	" "	ClO ₄ Na	44,6
	"	" "	TsoNa	40,7
	"	"20 H ₂ O"	—	1,10
	"	" "	ClO ₄ Na	1,34
	"	" "	TsoNa	1,01
	100	" "	—	21,2
	"	" "	ClO ₄ Na	32,5
	"	" "	ClNa	23
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OTs} \end{array}$	40	"50 H ₂ O"	—	9,9
	70	"20 H ₂ O"	—	5,9
(K) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} - \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OTs} \end{array}$	40	"50 H ₂ O"	—	22,8
	"	" " "	ClO ₄ Na	25,1
	"	" "	TsoNa	20,6
	"	"20 H ₂ O"	—	0,62
	70	" "	—	18
	"	" "	ClO ₄ Na	25,2
	"	" "	TsoNa	17,7
	"	" "	ClNa	19,8

d) Tosylates deutériés.

Tosylate	T °C	dioxanne aqueux	k_1 $10^{-3} \cdot \text{mn}^{-1}$
cis trans	70	"25 H ₂ O"	15,2
	90	"25 H ₂ O"	21,6
	90	"20 H ₂ O"	13,2
cis	70	"25 H ₂ O"	10,3
	"	"20 H ₂ O"	6,1
cis trans	100	"20 H ₂ O"	14,9
	100	"20 H ₂ O"	1,25
thréo	90	"20 H ₂ O"	6,75
	90	"20 H ₂ O"	5,53
	70	"20 H ₂ O"	15,6

CONCLUSION

La première partie de ce travail nous a permis de proposer une méthode pour préparer d'une part, les phényl-2 cyclohexanol d-2 cis et trans en réduisant le phényl-1 époxy-cyclohexane par le deutériure d'aluminium, d'autre part le phényl-2 cyclopentanol d-2 cis en réduisant le phényl-1 époxy-cyclopentane par le deutériure d'aluminium lithium. La réduction de cet époxyde par les mélanges deutériure d'aluminium lithium-chlorure d'aluminium dans les proportions comprises entre 1/3 et 1/4, constitue également un moyen de préparation des phényl-1 cyclopentanol d-1 cis et trans.

Les résultats de la solvolysé des tosylates phényl-2 cyclaniques et phényl-2 aliphatiques montrent la concordance des critères employés pour mettre en évidence les processus d'ionisation. En particulier, les effets isotopiques du deutérium en α ou β confirment que lorsque le rapport k_ϕ/k_{SN_1} est voisin de l'unité, la solvolysé est du type SN_1 et que lorsque ce rapport est plus élevé, il y a assistance du phényle ou de l'hydrogène.

Les produits formés sont conformes aux processus de solvolysé envisagés par les deux critères précédents et permettent de discuter les différents types de réarrangement.

Grâce à l'étude des produits formés dans la solvolysé des tosylates deutériés, nous avons pu aborder la question de l'ion phénonium et de l'équilibre rapide des carboniums. Cela nous a conduit à écarter cette dernière éventualité dans le cas des tosylates de phényl-3 butyle-2 thréo et érythro.

Les réactions d'échange d'ions chlorures indiquent, dans le cas des tosylates secondaires, que l'échange bimoléculaire sur la forme covalente est négligeable ; les ions chlorures se fixent essentiellement sur les paires d'ions ou les carboniums dissociés. Mais ce dernier point n'a pas pu être tranché à cause de la spécificité des effets de sels qui rend difficile l'interprétation des effets de masse des ions communs. Ces réactions d'échange ont néanmoins contribué à préciser la nature des intermédiaires (secondaire ou tertiaire) sur lesquels se forment les produits et à mettre en évidence le caractère bimoléculaire de la solvolysé du tosylate de phényl-2 éthyle dans le dioxanne aqueux.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A.E. FINHOLT, A. C. BOND
et H. I. SCHLESINGER;
J.amer.chem.Soc., 1947, 69, 1199
- (2) M.N. RERICK et E.L. ELIEL,
J.amer.chem.Soc., 1962, 84, 2356
- (3) E.C. ASHBY et J. PRATHER,
J.amer.chem.Soc., 1966, 88, 729
- (4) E.L. ELIEL et D.W. DELMONTE,
J.amer.chem.Soc., 1958, 80, 1744
- (5) P.T. LANSBURY, D.J. SCHARF
et E.A. PATTISON;
J.org.Chem., 1967, 32, 1748
- (6) E.L. ELIEL et M.N. RERICK,
J.amer.chem.Soc., 1960, 82, 1362
- (7) R. FUCHS et C.A. VAN der WERF,
J.amer.chem.Soc., 1952, 74, 5917
- (8) L.W. TREVORY et V.G. BROWN,
J.amer.chem.Soc., 1949, 71, 1675
- (9) H. HAUBENSTOCK et E.L. ELIEL,
J.amer.chem.Soc., 1962, 84, 2363
- (10) J. WYLDE, Thèse de Doctorat ès Sciences, Montpellier,
1959
- (11) M. MOUSSERON, M. MOUSSERON-CANET,
R. JACQUER et R. ZACGDOUN
Bull.Soc.chim., 1952, p.1042
- (12) D.B. KELLOM et D.Y. CURTIN;
abstracts papers, 122nd Meeting American
Chemical Society, Atlantic City, N.J., September 1952, p.23 M
- (13) A. FELDSTEIN et C.A. VAN der WERF,
J.amer.chem.Soc., 1954, 76, 1626
- (14) E.L. ELIEL et M.N. RERICK,
J.amer.chem.Soc., 1960, 82, 1367
- (15) J. HINE, Physical organic chemistry,
Mc GRAW-HILL Book, 1962, p. 69
- (16) G.B. PAYNE,
J.org.Chem., 1959, 24, 1354
- (17) J. LEVY et J. SFIRAS,
C.R.Acad.Sci., 1928, 187, 45
- (18) C.H. de PUY, G.F. MORRIS,
J.S. SMITH et R.J. SMAT;
J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 2421
- (19) E.L. ELIEL, J.W. Mc COY
et C.C. PRICE;
J.org.Chem., 1958, 22, 1533
- (20) D.J. CRAM,
J.amer.chem.Soc., 1949, 71, 3863
- (21) S.J. CRISTOL et F.R. STERMITZ
J.amer.chem.Soc., 1960, 82, 4692
- (22) H.J. SCHAEFFER et C.J. COLLINS,
J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 124
- (23) J.W. WILT et D.D. ROBERTS,
J.org.Chem., 1962, 27, 3434

- (24) S. WINSTEIN, B.K. MORSE, E. GRUNWALD,
K.C. SCHREIBER et J. CORSE, J.amer.chem.Soc., 1952, 74, 1113
- (25) S. WINSTEIN, M. BROWN,
K.C. SCHREIBER, A.H. SCHLESINGER, J.amer.chem.Soc., 1952, 74, 1140
- (26) D.J. CRAM, J.amer.chem.Soc., 1952, 74, 2129
- (27) S. WINSTEIN et K.C. SCHREIBER, J.amer.chem.Soc., 1952, 74, 2165
- (28) S. WINSTEIN, C.R. LINDEGREN,
H. MARSHAL et L.L. INGRAHAM, J.amer.chem.Soc., 1953, 75, 147
- (29) S. WINSTEIN et R. HECK, J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 4801
- (30) C.C. LEE, G.P. SLATER et
J.W.T. SPINKS, Canad.J.Chem., 1957, 35, 1417
- (31) W.H. SAUNDERS, J.S. ASPERGER
et D. H. EDISON, J.amer.chem.Soc., 1958, 80, 2421
- (32) C.C. LEE, R. TKACHUK
et G.P. SLATER, Tetrahedron, 1959, 7, 206
- (33) D.J. CRAM, J.amer.chem.Soc., 1964, 86, 3767
- (34) H.C. BROWN, K.J. MORGAN
et F.J. CHLCUPEK, J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 2137
- (35) D.J. CRAM et J. TADANIER, J.amer.chem.Soc., 1959, 81, 2737
- (36) D.J. CRAM, J.amer.chem.Soc., 1952, 74, 2137
- (37) P.S. SKELL et W.L. HALL, J.amer.chem.Soc., 1963, 85, 2851
- (38) J. HINE, Physical organic chemistry,
Mc GRAW-HILL Book, 1962, pp. 174, 176
- (39) H.L. GOERING et R.L. REEVES, J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 4931
- (40) A. STREITWIESER, J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 4935
- (41) W. HUCKEL et collaborateurs, Ann.chem., 1959, 624, 255
- (42) A.P. KRAPCHO et D.E. HORN, Tetrahedron Letters, 1966, 49, 6107
- (43) H.C. BROWN, R. BERNHEIMER
et K.J. MORGAN, J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 1280
- (44) S. WINSTEIN et J. TAKAHASHI, Tetrahedron, 1958, 2, 316
- (45) P. LASZLO et Z. WELVART, Bull.Soc.chim., 1966, p. 2412
- (46) W.H. SAUNDERS, R. GLASER, J.amer.chem.Soc., 1960, 82, 3586
- (47) V.J. SHNER et J.S. HUMPHREY, J.amer.chem.Soc., 1963, 85, 2416
- (48) V.J. SHINER et J.G. JEWETT, J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 1382

- (49) A. STREITWIESER, R.H. JAGOW, R.C. FAHEY
et S. SUZUKI, J.amer.chem.Soc., 1958,80,2326
- (50) R. GUYON, E. LAURENT-DIEUZEIDE
et P. VILLA, résultats inédits
- (51) B. OTSMAN, J.amer.chem.Soc., 1965,87,3163
- (52) L. MELANDER, Isotope effects on reaction rates,
the Ronald Press Company, New York, 1960, p. 43
- (53) W.H. SAUNDERS et K.T. FINLEY, J.amer.chem.Soc., 1965,87,1384
- (54) S. WINSTEIN et N.J. HOLNESS, J.amer.chem.Soc., 1955,77,5562
- (55) W. PRITZKOW et K.H. SCHOPPLER, Chem.Ber., 1962,95, 834
- (56) D. BETHELL et V. GOLD, Carbonium ions an introduction,
Academic Press, London and New York, 1967, p. 174
- (57) D.V. NIGHTINGALE et M. MAIENTHAL, J.amer.chem.Soc., 1950,72,4823
- (58) L. EBERSON, J.P. PETROVICH,
R. BAIRD, D. DYCKES et S. WINSTEIN, J.amer.chem.Soc., 1965,87,3504
- (59) I. ELPHIMOFF - FELKIN et M. VERRIER, Bull.Soc.chim., 1967, p.1052
- (60) J. POUS, Thèse de spécialité, Faculté des Sciences
de Lyon, 1967
- (61) S. WINSTEIN, E. CLIPPINGER, A.H. FAINBERG,
R. HECK et G.C. ROBINSON, J.amer.chem.Soc., 1956,78, 328
- (62) S. WINSTEIN, P.E. KLINEDINST
et G.C. ROBINSON, J.amer.chem.Soc., 1961,83, 885
- (63) S. WINSTEIN, P.E. KLINEDINST
ET. E. CLIPPINGER, J.amer.chem.Soc., 1961,83,4986
- (64) D. BERCHEZ, Diplome d'Etudes Supérieures,
Faculté des Sciences de Lyon, 1968, p. 14
- (65) H. BODOT, J. DELHOCSTE, E. DIEUZEIDE,
J. JULLIEN et J. WYLDE, Bull.Soc.chim., 1960,pp.1386
et 1396
- (66) E.F. DUYNSTEE, E. GRUNWALD et
M.L. KAPLAN, J.amer.chem.Soc., 1960,82,5654
- (67) S.WINSTEIN et G.C. ROBINSON, J.amer.chem.Soc., 1958,80, 169
- (68) S. WINSTEIN et A.H. FAINBERG, J.amer.chem.Soc., 1958,80, 459
- (69) E.F. JENNY et S. WINSTEIN, Helv.Chim.Acta., 1958,41, 807
- (70) E. LAURENT-DIEUZEIDE et J.M. RAZAFINTSALANA, résultats inédits.

- (71) J. HINE, Physical organic chemistry,
Mc GRAW-HILL Book 1962, p. 161
- (72) C.A. BUNTON, Réactions mécanims in organic chemistry,
Elsevier, Publishing Company, 1963, vol. 1
p. 73
- (73) A.H. FAINBERG et S. WINSTEIN, J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 2770
- (74) C.K. INGOLD, Structure and Mechanims in organics
chemistry, Bell, London, 1953, p. 345
- (75) H.C. BROWN, F.J. CHLOUPEK
et MIN - HON REI, J.amer.chem.Soc., 1964, 86, 1247
- (76) H.C. BROWN et G. HAM, J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 2735
- (77) D.J. CRAM et L.A. SINGER, J.amer.chem.Soc., 1963, 85, 1075
- (78) A.H. FAINBERS et S. WINSTEIN, J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 2767
- (79) S. WINSTEIN et B.K. MORSE, J.amer.chem.Soc., 1952, 74, 1133
- (80) A.I. VOGEL, Practical organic chemistry, Longmans and C.,
3ième édition 1956, p. 177
- (81) J. GRIMAUD et A. LAURENT, Bull.Soc.chim. 1967, p. 212
- (82) D.J. CRAM, J.amer.chem.Soc., 1949, 71, 3883

TABLE des MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE : Préparation des phényl-2 cyclanols deutériés.	2
A - Réductions par l'hydrure (et le deutériure) d'aluminium lithium	3
B - Réductions par AlH_3 et AlD_3	7
C - Réductions par $AlHCl_2$ et $AlDCl_2$	11
DEUXIEME PARTIE : Solvolysé des tosylates	16
A - Critères de mécanismes	18
B - Influences des substituants en β sur la vitesse de solvolysé dans le dioxanne " $20 H_2O$ "	23
C - Effets isotopiques du deutérium en α ou β sur la vitesse de solvolysé	31
D - Etude des produits formés au cours de la solvolysé	38
E - Effet de masse des ions communs et réactions d'échange	65
F - Influence du solvant sur la vitesse de sol- volysé ; enthalpie et entropie d'activation	83
PARTIE EXPERIMENTALE	87
Tableaux récapitulatifs des constantes de vitesse de solvolysé	120
CONCLUSION	125
BIBLIOGRAPHIE	127

Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le
Le Doyen de la Faculté
des Sciences,

